ÉTUDE CHIMIQUE

DU BROME

THÈSE

Présentée et soutenue

à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris, le Février 1874

Pour obtenir le titre de

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Auguste Ulysse JOUVIN

né à Saint-Germain du Crioult (Calvados)

Interne des hôpitaux de Paris
Elève de l'Ecole pratique des Hautes Etudes (Collège de France)
Membre de la Société chimique de Paris
et de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques.

PARIS

MOQUET, IMPRIMEUR

11, RUE DES FOSSÉS SAINT-JACQUES, 11.

1874

ÉTUDE CHIMIQUE

DU BROME

THÈSE

Présentée et soutenue

à l'École Supérieure de Pharmacie de Paris, le Février 1874

Pour obtenir le titre de

PHARMACIEN DE PREMIÈRE CLASSE

PAR

Auguste Ulysse JOUVIN

né à Saint-Germain du Crioult (Calvados)

Interne des hôpitaux de Paris
Elève de l'Ecole pratique des Hautes Etudes (Collége de France)
Membre de la Société chimique de Paris
et de la Société d'émulation pour les sciences pharmaceutiques

PARIS

MOQUET, IMPRIMEUR

11, RUE DES FOSSÉS SAINT-JACQUES, 11.

1874

ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

M. CHATIN, DIRECTEUR.
M. BUSSY, DIRECTEUR HONORAIRE.

ADMINISTRATEURS

MM. CHATIN, Directeur.
BUIGNET, Professeur titulaire.
PLANCHON, Professeur titulaire.

PROFESSEUR HONORAIRE.

M. CAVENTOU.

PROFESSEURS.

MM. X... chimie inorganique.
BERTHELOT, chimie organique.
A. MILNE-EDWARDS, zoologie.
BUIGNET, physique.
CHEVALLIER, pharmacie galénique.

MM. PLANCHON, Histoire naturelle des médicaments.
BOUIS, toxicologie.
BAUDRIMONT, pharmacie chimique
CHATIN, botanique.

DÉLÉGUÉS DE LA FACULTÉ DE MEDECINE.

M. BOUCHARDAT.
M. GAVARRET.

AGRÉGÉS EN EXERCICE.

MM. L. SOUBEIRAN.
RICHE.
BOURGOIN.

MM. JUNGFLEISCH.
LE ROUX.
MARCHAND.

M. CHAPELLE, *Secrétaire.*

NOTA. *L'École ne prend sous sa responsabilité aucune des opinions émises par les candidats*

A MON PÈRE, A MA MÈRE

A M. BALARD

DE L'INSTITUT

Professeur au Collége de France.

A M. LE Dr BOURGOIN

Pharmacien en chef de l'Hôpital des Enfants-Malades,
Professeur Agrégé à l'École supérieure de Pharmacie.

A M. LE Dr ARCHAMBAULT

Médecin de l'Hôpital des Enfants-Malades.

A MES COLLÈGUES

INTRODUCTION



La découverte du brome remonte bientôt à un demi-siècle, et cependant son étude et celle de ses combinaisons n'a pas cessé d'être l'objet des recherches des chimistes; chaque jour encore, de nouvelles applications en sont faites en chimie, en médecine et dans les arts.

L'industrie des varechs a subi, depuis quelques années, des modifications assez importantes; il m'a semblé utile de faire connaître ces nouveaux procédés industriels, ainsi que les quelques modifications apportées dans l'extraction, d'autant plus que les ouvrages classiques ne donnent que fort peu de détails sur ce sujet.

Le groupement de ces faits dans un travail d'ensemble m'a paru présenter un certain intérêt.

Telles sont les raisons qui m'ont déterminé à résumer l'histoire de ce corps intéressant.

J'ai divisé mon travail en cinq parties.

Le premier chapitre comprend l'étude historique de la décou-

verte du brome, de son introduction en chimie et de ses propriétés comme agent thérapeutique.

Dans le second, j'ai cité tous les faits qui permettent d'affirmer son existence dans les minéraux, les végétaux, les animaux et les eaux. Dans cette partie, je me suis occupé de l'industrie des varechs, des différents modes d'extraction du brome, soit des eaux-mères des varechs, soit des salines.

Le troisième est consacré à l'étude des propriétés physiques et chimiques du brome, ainsi qu'à ses combinaisons minérales.

Dans le quatrième chapitre, j'ai exposé l'action que le brome exerce sur différents composés organiques.

Enfin, dans le cinquième, j'ai donné les caractères du brome et des bromures, les moyens de déterminer leur présence, et quelques procédés de dosage.

ÉTUDE CHIMIQUE
DU BROME.

CHAPITRE PREMIER.

HISTORIQUE.

Le brome a été découvert par M. Balard en 1826.

M. Balard avait observé, en étudiant la lessive des cendres de fucus et l'eau mère des marais salins, que si l'on traite ces liqueurs (préalablement additionnées d'eau d'amidon) par une solution aqueuse de chlore, il se forme non-seulement une zone bleue due à l'iodure d'amidon, mais encore, et un peu au-dessous, une zone d'une nuance jaune assez intense.

En cherchant l'explication de ce phénomène, M. Balard constata: 1° que ces liqueurs soumises à l'action du chlore, perdaient par une exposition de deux jours au contact de l'air, leur odeur et leur couleur particulière sans que le chlore pût les faire reparaître; 2° que ces propriétés disparaissaient également quand il traitait ces mêmes liqueurs par l'ammoniaque, les alcalis, les sous-carbonates alcalins, enfin par tous les corps capables de céder de l'hydrogène soit par eux-mêmes (acide sulfhydrique), soit par l'intervention de l'eau (acide sulfureux, mélange de zinc et d'acide sulfurique), avec cette différence que dans le cas où la

disparition de ces propriétés résultait de l'action des alcalis ou des corps hydrogénés, l'addition du chlore pouvait les faire reparaître.

Ayant soumis à la distillation, l'eau des salines traitée par le chlore, dès les premiers instants de l'ébullition, il vit apparaître des vapeurs rutilantes et épaisses qui se condensèrent en un liquide rouge orangé très-foncé.

Ce liquide possédait les mêmes propriétés que l'eau des salines colorées par le chlore, tandis que le résidu avait perdu toutes ses qualités primitives et ne pouvait reproduire la teinte jaune. Le produit de la distillation contenait donc la matière colorante.

Pour séparer ce corps de l'eau qui avait passé en même temps que lui à la distillation, il distilla de nouveau ce produit, en faisant passer les vapeurs sur du chlorure de calcium sec, et vit se condenser dans le récipient des gouttelettes d'un rouge foncé et très-volatiles.

Deux idées surgirent alors dans l'esprit de M. Balard; il pensa qu'il pouvait avoir affaire, soit à une combinaison du chlore avec quelqu'un des corps contenus dans l'eau mère des salines; soit à une matière particulière que le chlore aurait déplacée de sa combinaison.

Toutes les expériences qu'il fit sur le peu de matière qu'il put ainsi obtenir, le conduisirent à admettre que si ce corps n'était pas un corps simple, il se comportait du moins absolument comme tel. Il ne contenait pas trace d'iode et était indécomposable par la pile et la chaleur. (1)

Ses essais pour se procurer ce corps en plus grande quantité, l'amenèrent à observer qu'il ne fallait pas ajouter un excès de

(1) « Ce corps refusait de colorer en bleu l'eau d'amidon, de précipiter en rouge le bichlorure de mercure, en jaune le nitrate de plomb; tout affirmait l'absence complète de l'iode. Soumis à l'influence de la pile voltaïque et à celle d'une température élevée, ce corps n'offrait pas la moindre trace de décomposition. »

chlore si l'on voulait éviter une perte due à la combinaison de ce principe avec le chlore, et le conduisirent à la découverte du procédé suivant :

Il agitait la liqueur colorée par le chlore avec une certaine quantité d'éther qui, après un repos de quelques instants, montait à la surface en prenant une teinte rouge hyacinthe, tandis que l'eau-mère perdait sa couleur et son odeur vive et irritante; puis il traitait la solution éthérée de cette matière colorante par la potasse caustique, et obtenait des cristaux qui, soumis dans un appareil distillatoire à l'action d'un mélange de bioxyde de manganèse purifié et d'acide sulfurique étendu, dégageaient des vapeurs rutilantes qui se condensaient dans le récipient.

Ce procédé, d'une exécution plus facile, et fournissant ce corps en plus grande proportion, permit à M. Balard d'entreprendre bon nombre d'expériences qui confirmèrent ses premières conjectures, et de déterminer la plupart de ses propriétés physiques, ainsi qu'un certain nombre de ses combinaisons avec les autres corps.

Il établit successivement son poids spécifique, son point d'ébullition, sa résistance à toute décomposition par le calorique et par l'électricité, sa non-conductibilité pour ces agents, son impuissance à entretenir la combustion, sa solubilité dans l'eau, dans l'alcool et surtout dans l'éther, sa faible solubilité dans l'acide sulfurique sous lequel il conseille de le conserver, son action décolorante sur la teinture de tournesol et sur la solution sulfurique d'indigo.

Il indiqua : la formation de l'acide hydro-bromique, plusieurs procédés pour l'obtenir, ses propriétés, l'existence des hydrobromates et des bromures; son action énergique sur l'antimoine, l'étain, le potassium, avec lesquels il dégage tant de chaleur et de lumière, qu'il peut en résulter une détonation assez violente pour briser les vases de verre (1); l'action du chlore et des acides chlo-

(1) Le composé résultant de cette réaction est notamment du bromure, composé

rique et azotique sur les hydrobromates, celle du chlore sur les bromures.

Il fit connaître quatre procédés pour la préparation du bromure de potassium; en soumettant le métal à l'action des vapeurs de brome; en décomposant l'acide hydrobromique par le potassium; en traitant directement la potasse par cet acide, évaporant et calcinant le résidu; en additionnant de potasse la solution éthérée de brome.

Il indiqua aussi la préparation de l'hydrobromate d'ammoniaque, en décomposant par le brome la solution de gaz ammoniac; la préparation de l'hydrobromate de baryte, les propriétés de ce sel, qu'il obtenait en agitant de l'hydrate de baryte avec une solution éthérée de brome ou en combinant directement la baryte avec l'acide hydrobromique; l'existence de l'hydromate de magnésie, sel incristallisable, déliquescent et décomposable par une température élevée; la préparation et les propriétés du bromure de plomb, des bromures d'étain, des bromures de mercure, du bromure d'argent, du bromure d'or et du bromure de platine, qu'il obtint par l'action de l'acide bromonitrique sur le platine. Il reconnut que ce composé se comporte comme le chlorure de platine avec les sels de potasse et d'ammoniaque.

Il étudia ensuite l'action du brome sur les oxydes métalliques et vit qu'il pouvait agir sur ces corps secs et fortement chauffés, ainsi qu'à la température ordinaire, mais avec le concours de l'eau.

Il indiqua, en outre, la formation de l'acide bromique et de ses combinaisons, les combinaisons du brome avec le chlore et l'iode, l'action du brome sur le phosphore, le soufre, le carbone, c'est-à-dire la formation du bromure de phosphore, du bibromure de phosphore, du bromure de soufre, de l'hydrocarbure de brome.

Il constata aussi son action sur quelques matières organiques,

analogue à celui que l'on obtient en faisant réagir l'acide hydrobromique sur un oxyde métallique, soit à sec, soit par voie humide.

sur l'acide acétique dans lequel il se dissout bien ; sur l'éther, l'alcool, l'hydrogène percarboné ; son action lente sur les huiles grasses et essentielles, sur le camphre, qu'il dissout en lui enlevant son odeur et en formant avec lui un composé solidifiable à une basse température : son action sur le bois, le liége, la peau, les matières colorantes qu'il altère profondément comme le font le chlore et l'iode, enfin son action toxique. (Une goutte dans le bec d'un oiseau suffit pour lui donner la mort).

De ces nombreuses observations, M. Balard conclut « que si ce corps était considéré par les chimistes comme simple, il venait s'interposer entre le chlore et l'iode ; car il formait des combinaisons analogues et offrait les plus grands traits de ressemblance avec eux, bien que l'ensemble de ses propriétés physiques et de ses actions chimiques présentât les plus fortes raisons pour l'en faire distinguer. »

M. Anglada, professeur de chimie à la Faculté de Montpellier, persuadé qu'il convient de bannir de la science les noms qui rappellent les propriétés des corps, proposa de l'appeler *muride*, déduisant sa dénomination du latin *muria*, saumure, du grec αλμυρις, et c'est sous ce nom que cette importante découverte fut annoncée à l'Académie des Sciences, le 3 juillet 1826. Vauquelin, Thénard et Gay-Lussac, chargés par l'Académie de faire un rapport sur cette nouvelle substance, engagèrent M. Balard, conformément aux principes qu'ils professaient, de la désigner sous le nom de brome (βρωμος, mauvaise odeur), d'après une de ses propriétés physiques.

Le 14 août suivant, les rapporteurs la firent connaître à l'Académie sous cette dénomination, en déclarant que : « Quand même, on parviendrait à démontrer que le brome n'est pas un corps simple, la découverte n'en serait pas moins importante pour la chimie et très-honorable pour son auteur. »

Vers le milieu d'octobre, J. Liébig annonça qu'en suivant le procédé de M. Balard, il avait trouvé ce corps remarquable dans l'eau-mère de la saline Theodorshalle, près de Kreutznach, et que

sur trente livres d'eau-mère il avait obtenu 20 gr. de brome. Il fit de plus connaître quelques expériences démontrant que le brome devait être considéré comme un corps simple. « Ainsi, il constate que le brome, sous l'influence de la chaleur rouge, en présence du platine et du noir de fumée, conserve toutes ses propriétés; qu'il se combine avec le fer et que l'on peut préparer le bromure de potassium en faisant réagir la potasse sur une solution de brome dans l'alcool. »

Au commencement de janvier 1827, Serullas annonce qu'il a obtenu : 1° la solidification du brome en le soumettant à un froid de — 22°, qu'alors il devient dur et cassant; 2° l'éther hydrobromique, en traitant, dans une cornue tubulée et munie d'un récipient, 40 parties d'alcool à 38° C. par une partie de phosphore et 7 à 8 parties de brome. « Dès que le brome, dit il, se trouve en contact avec le phosphore, il se dégage beaucoup de chaleur; dans cette réaction, il y a d'abord formation de bromure de phosphore, puis d'acide hydrobromique, d'acide phosphoreux et d'éther hydrobromique. Chauffant la cornue, l'éther hydrobromique formé et une portion d'alcool passent dans le récipient; on isole cet éther en étendant d'eau distillée le produit de la distillation, et en séparant les deux couches liquides au moyen d'un entonnoir à longue tige. » La formation de ce corps est d'autant plus intéressante, qu'elle fournit une preuve de plus de l'existence du brome comme corps simple.

Il annonce encore la formation du cyanure de brome, qu'il obtient en traitant par du brome, dans un long tube fermé par un bout et placé dans un mélange réfrigérant, un excès de cyanure de mercure desséché. L'action est vive; il se forme du bromure de mercure qui reste au fond de l'appareil, et du cyanure de brome qui se sublime sous forme d'aiguilles à la partie supérieure du tube. Il constate que ce corps a un effet des plus délétères sur les animaux, et que la potasse caustique en solution le transforme en hydrocyanure et en hydrobromate.

Enfin, en faisant réagir du brome sur de l'hydriodure de car-

bone, il a obtenu de l'hydrocarbure de brome, composé qui se solidifie à 5° ou 6°, et qui peut être brisé à la manière du camphre. Cette dernière réaction lui offre un exemple du déplacement de l'iode par le brome. — *Remarque :* Ce corps est analogue à celui que M. Balard avait obtenu en versant du brome dans un flacon de gaz hydrogène percarboné.

Dans la même année, M. Desfosses, pharmacien à Besançon, fit connaître à la Société de pharmacie l'existence du brome dans l'eau-mère des salines de Salins (Jura), et indiqua, comme plus économique, un nouveau procédé pour l'en extraire.

Christian Gmelin de Tubingen trouve le brome dans les eaux de la mer Morte ou lac Asphaltite; Goebel, dans l'eau des salines de Sulza, et Brandes, dans celle de Sahnflen.

Desfosses et Roumier annoncent qu'ils l'ont rencontré dans l'eau minérale de Bourbonne et qu'il y existe à l'état d'hydrobromate de potasse. Quelque temps après, Rousseau et Roumier constatent également sa présence dans l'eau-mère des salines de Lons-le-Saulnier.

Le 4 juin, Auguste de la Rive fait connaître à Arago le résultat de ses expériences, confirmant, comme l'avait annoncé M. Balard, que le brome ne conduit pas l'électricité, et qu'il ne paraît éprouver aucune décomposition sous l'influence de cet agent. Conclusions qui résultent des expériences suivantes :

Si l'on plonge dans une petite capsule remplie de brome par les deux fils de platine d'une pile, et qu'on les rapproche l'un de l'autre, on n'obtient pas la moindre trace de déviation à l'aiguille d'un galvanomètre placé dans le circuit.

Qu'on substitue à la capsule pleine de brome une capsule semblable pleine d'eau distillée, la déviation est à peine sensible; mais si l'on ajoute à cette eau quelques gouttes de brome, il se produit une forte déviation ainsi qu'un abondant dégagement de gaz sur les deux fils. Ces gaz sont de l'oxygène au pôle positif, et de l'hydrogène en quantité précisément double au pôle négatif, ce qui paraît démontrer que l'eau est décomposée.

M. de la Rive ajoute que le brome ne renferme pas d'iode. En effet en soumettant à l'action de la pile une solution d'amidon préalablement additionnée d'iode et de brome, on la voit prendre une teinte bleue au pôle négatif, indice de l'iode, et une couleur orange au pôle positif où paraît se porter le brome. Si le brome était une combinaison renfermant de l'iode, en mettant une solution de brome et d'amidon dans le circuit voltaïque, la coloration bleue devrait se produire à l'un des pôles. Ce phénomène ne se manifestant pas, il faut en conclure que le brome ne renferme pas d'iode.

Quelque temps après, Serullas faisait savoir que le selenium se combine avec le brome et qu'en faisant réagir le brome, soit à la température ordinaire, soit à chaud, sur l'arsenic, l'antimoine et le bismuth, il avait obtenu des bromures dont la composition répondait aux formules :

$$As\,Br^3,\ Bi\,Br^3,\ Sb\,Br^3.$$

En 1828, Caillot, pharmacien à Paris, annonça à la société de pharmacie que les bromures des métaux alcalins jouissent comme les iodures des mêmes métaux de la faculté de se combiner avec le cyanure de mercure, et que les composés qui en résultent ont beaucoup d'analogie par leurs propriétés chimiques avec l'hydrargyrocyanate d'iodure de potassium. En effet, traités par les acides ils se transforment en vapeurs prussiques qui se dégagent et en bromure de mercure qui se précipite ou reste en solution selon que la liqueur est plus ou moins concentrée.

En 1829, M. Hermstadt, annonce qu'il a rencontré le brome dans les éponges où il existe à l'état d'hydrobromate de chaux.

MM. Wohler et Kind le trouvent dans les eaux de la mer Baltique, M. Hallunder dans un minerai de zinc, M. Coehler dans le Cadmium de Silésie.

M. Vogel met hors de doute que le brome n'est pas un chlorure d'iode, en se basant, sur ce que les acides sulfureux et hydrosulfurique colorent le chlorure d'iode en brun noir et en précipitent

l'iode, tandis qu'ils décolorent le brome ; sur ce que la potasse et la baryte ajoutées au chlorure d'iode, en précipitent une assez grande quantité d'iode et qu'ajoutées au brome, elles le décolorent complétement, avec formation de bromate et de bromure.

Dans la même année, Lowig fit connaître certaines combinaisons du brome; le protobromure de mercure et le bromate de ce métal, le bromure de plomb, le bromate d'argent, le bromate de potasse, l'hydrate de brome, le bromure de calcium, ainsi qu'un nouveau mode d'extraction :

Dans un mémoire publié vers le milieu de l'année 1830, M. Berthelot nous donne le résultat de ses travaux concernant l'action du brome sur certains métaux.

Ayant vu que l'action du brome sur les métaux mis en expérience est nulle à froid, il eut recours à la chaleur, soit en chauffant le métal dans la vapeur de brome, soit en faisant arriver la vapeur de brome sur le métal chauffé, soit enfin en chauffant le métal et le brome en présence de l'eau, et obtint par ces procédés les bromures de chrome, de cuivre, de zinc, de nickel, de cobalt, de manganèse, de cérium, de zirconium.

M. Caillot indique un moyen de reconnaître la présence des chlorures dans les bromures, fondé sur la propriété que possèdent les chlorures, de former avec le bichromate de potasse de l'acide chlorochromique. Presque en même temps, Serullas indique un moyen de séparer le chlore et le brome contenus dans un mélange de chlorures et de bromures alcalins.

En 1839, Blengini fait connaître le résultat de ses expériences, démontrant l'influence que le brome et les bromures peuvent exercer tant sur la germination que sur la végétation; il admet que le brome, comme le chlore et l'iode, active la végétation, que les bromures possèdent aussi cette propriété, mais à un moins haut degré que le brome libre; il ajoute qu'il a retrouvé le brome dans les plantes dont la germination et la végétation avaient eu lieu sous

l'influence de cet agent, et que si les eaux des mers favorisent la végétation, elles doivent cette propriété aux bromures, chlorures et iodures qu'elles renferment.

Pendant que de tous côtés les savants s'adonnaient à l'étude des propriétés et des nombreuses combinaisons du brome, un certain nombre de médecins faisaient des recherches non moins importantes sur les effets thérapeutiques de ce corps et de ses composés.

On peut dire que l'emploi des substances qui contiennent du brome remonte à une haute antiquité. Dioscoride, au Ier siècle de notre ère, et Gallien au IIe siècle, employaient contre certaines affections, les éponges et les eaux mères des Salines; et depuis un temps immémorial, la médecine conseille l'usage des eaux de Bourbonne-les-Bains, où il existe à l'état de bromure de potassium.

L'emploi du brome libre est très-restreint en thérapeutique; on le prescrit quelquefois à la dose de 0,05 à 0,50 centigr. pour 150 gr. d'eau, dans des affections pseudo-membraneuses (l'angine couenneuse, le croup), pour combattre la morsure des animaux venimeux, pour annihiler l'action toxique du curare, ce redoutable poison des flèches des Indiens (M. Alvaro Reynoso), et contre les maladies scrofuleuses. Pendant la guerre civile des États-Unis, on s'en est servi dans les hôpitaux, pour y maintenir une atmosphère désinfectée.

En 1836, le docteur Williams employa avec succès le bromure de potassium dans certaines affections du foie, et notamment dans le cas d'hyperthrophie de cet organe. De son côté, le docteur Garrod nous apprend que le bromure de potassium ne donne pas lieu à certains symptômes qui se présentent souvent pendant l'administration de l'iodure, et qui sont un obstacle à la continuation de son usage; aussi, dit-il, peut-on le donner à haute dose, sans avoir à redouter l'action irritante que l'iodure exerce sur les muqueuses. En 1846, M. Ricord administra le bromure de potassium contre les accidents syphilitiques secondaires, et admit qu'il

produisait les mêmes effets que l'iodure, mais plus lentement (propriété aujourd'hui contestée).

On peut affirmer que le bromure de potassium agit spécialement sur les nerfs de la sensibilité. En effet, il produit l'anesthésie de certaines muqueuses, celle du pharynx en particulier, propriété dont le docteur Gosselin a profité pour pratiquer la *staphyloraphie.*

C'est grâce à son action sur les muqueuses qu'on a pu, dans certains cas, pratiquer le *cathétérisme,* la dilatation forcée de l'urèthre et explorer la vessie, alors que la sensibilité de ces organes s'était opposée à tout examen. M. le docteur Thielmen le conseille contre le priapisme, qui accompagne certaines formes de blennorrhagie, contre le satyriasis et les pollutions nocturnes.

On l'emploie dans les spasmes; ses bons effets ont été constatés dans quelques cas de chorée, et de tous les médicaments préconisés contre l'épilepsie, le bromure de potassium est sans contredit celui qui produit les meilleurs effets.

Tels sont les faits principaux apportés par chacun de ces savants à l'étude de cet important métalloïde.

CHAPITRE II.

ÉTAT NATUREL. — EXTRACTION.

1° *Etat naturel du brome. — Sa présence dans les trois règnes de la nature.*

Depuis la découverte et les travaux de M. Balard (1826), les recherches entreprises par un grand nombre de chimistes sont venues démontrer que le brome est très-répandu dans la nature, soit dans les minéraux, soit dans les végétaux, soit dans les animaux, soit enfin dans un certain nombre d'eaux.

Le règne minéral nous offre ce corps simple en combinaison avec divers métaux, argent, zinc, potassium, sodium, magnésium. M. Berthier a indiqué sa présence, dans un minerai argentifère recueilli par M. Duport sur la mine de Saint-Onofre, district de Plateros, au Mexique; dans un minerai provenant des mines de Chanaveillo, Chili, où il est désigné sous le nom de Pacos ou Colorado. D'après le témoignage de M. Domeiko, professeur de chimie au collége de Coquimbo, ce composé qui est formé de bromure d'argent associé en assez grande proportion au chlorure du même métal, serait le plus commun des minerais d'argent de ce pays.

On a aussi constaté son existence dans un minerai de zinc (Hallunder), dans le cadmium de Silésie (Cœhler). Les bromures de potassium, sodium, magnésium ont été observés dans un grand nombre de salines. On l'a rencontré aussi associé à l'iode dans les liquides provenant de la condensation des vapeurs de la houille distillée: eaux des usines à gaz; houilles de Commentry (M. Bussy), houilles de Silésie (Duflos), houilles de Mons, d'Anzin. Les mines d'argent de Huelgoat, en Bretagne, en renferment de petites proportions.

Il a été signalé dans un grand nombre de végétaux, dans les

oscillariés de Dax où il est uni à l'iode (Moysac); dans le lichen d'Islande, le *fucus crispus*, le *fucus helmintocorton* (Dupasquier A), dans la potasse d'Amérique provenant de l'incinération des arbres de ce pays. Enfin, la plupart des végétaux marins contiennent du brome; c'est sous l'influence des forces électives de la végétation qu'ils l'absorbent dans les eaux où ils croissent et qu'ils l'accumulent dans leur organisme avec d'autres composés solubles (chlorure de sodium, etc.).

Dans le règne animal, l'existence du brome a été reconnue dans les éponges, les coraux, les polypiers, les doris, les vénus, les huîtres, etc.; dans les huiles de foie de divers poissons de mer, notamment dans les huiles de foie de raie (Delattre) et de foie de morue (Riegel).

On sait que le brome se trouve dans un grand nombre d'eaux; telles sont les eaux de la Méditerranée, les eaux-mères de ses marais salants, la lessive des soudes de ses varechs, les salines de Salins (Jura), les salines de Lons-le-Saulnier, de Jalies, toutes les sources du bassin Saxon, celles de Vichy (1), les salines du continent, principalement en Allemagne, les eaux des arrondissements du Havre et d'Yvetot et généralement toutes celles qui viennent des terrains supérieurs à la craie (Marchand), les eaux de Sulza, les eaux de la mer Morte, qui, d'après M. Roux, renferment plus de 3 grammes de bromures par litre. MM. Ossian, Henry fils, et E. Humbert disent avoir trouvé 1/15 de milligramme de brome par litre dans de l'eau de Seine puisée au pont des Saints-Pères, le 8 juin 1857.

(1) Sa présence a été signalée pour la première fois dans les eaux de Vichy par Ossian Henry, fils, et E. Humbert et confirmée depuis par MM. Lefort, Chevalier, Gobler et Poirier.

II. Extraction du brome.

Le brome que l'on trouve dans le commerce, se retire surtout des plantes marines appelées varechs, des eaux mères des salines de nos côtes et du continent, des eaux mères des marais salants, ainsi que des eaux-mères provenant du traitement de la carnallitte et de la kainite.

1° *Industrie des varechs.* — *Procédés d'extraction.* L'industrie qui s'exerce sur les produits de l'incinération des varechs (fucus, Algues marines), a pour but l'extraction du brome, de l'iode; elle donne aussi des quantités considérables de sel marin, de sulfate de potasse et de chlorure de potassium. La matière première d'où l'on retire ces substances est désignée sous le nom de *soudes de varechs*, nom certes mal choisi, car la soude et le carbonate de soude y figurent en si faible proportion qu'on ne les extrait pas.

Incinération des varechs. — La récolte du goëmon, nom vulgaire de ces algues, se fait depuis un temps immémorial sur les côtes de nos départements pour l'emploi direct de ces débris végétaux. Ceux que la mer rejette sont recueillis en toute saison; quant à ceux que l'on arrache aux rochers, la récolte s'en fait du commencement de mars à la fin de septembre durant les reflux de la mer.

Les varechs une fois desséchés au soleil sont mis en meules et incinérés à l'automne dans de petites fosses creusées dans le sol et maçonnées. On aère la masse de façon à faire brûler toutes les parties le mieux possible. Cette méthode est très défectueuse; car pendant la combustion une grande partie de l'iode et du brome se volatilise. Afin d'éviter ces pertes considérables, les industriels ont successivement proposé différents modes opératoires.

Dès 1852, des essais étaient entrepris dans cette voie et M. Tissier du Conquet, faisait breveter de nouveaux procédés fondés sur la distillation des varechs. Cette méthode consiste à soumettre à la distillation à feu nu et en vase clos les varechs frais ou

desséchés spontanément. De cette manière on n'a aucune perte et il se forme moins de principes sulfurés. Le produit de la distillation est formé de goudron, d'eaux ammoniacales, et de composés gazeux inflammables, en assez grande quantité pour suffire à la distillation.

Le charbon qui reste dans la cornue est traité par l'eau bouillante à laquelle il abandonne tous les sels solubles. Ce charbon est ensuite desséché, bien aéré et pulvérisé : on l'utilise dans la décoloration des sucres.

M. Moride, de Nantes (1), dans le but d'éviter la construction d'appareils dispendieux, proposa de torréfier ou plutôt de convertir en charbon les algues fraîches ou sèches, après les avoir disposées en meules coniques comme pour la fabrication du charbon ordinaire. Il faut, dit-il, veiller à ce que pendant la carbonisation il ne se forme ni cendre ni agglomération de sels; car alors on retomberait dans le travail ordinaire.

Le charbon qu'il obtient ainsi représente 5 à 6 % du poids des algues fraîches; ce charbon est ensuite placé dans des sacs de toile que l'on plonge dans des bassins pleins d'eau; les sels se dissolvent, et en vertu de sa plus grande densité, la dissolution gagne la partie inférieure. On la décante et on la soumet ensuite à un traitement spécial. Le charbon une fois épuisé est mêlé à des résidus divers, sang, chair, débris de poissons, etc., pour constituer des engrais commerciaux.

Procédé de MM. Paraf et Wanklyn (2). Les varechs desséchés sont traités à une température élevée par un mélange de 3 parties de soude caustique et de 1 partie de potasse; cette calcination se fait sur des plaques de plomb chauffées à la partie inférieure. Le produit de la réaction consiste en un mélange d'oxalates, d'acétates, d'iodures et de bromures alcalins. On le dissout dans l'eau et

(1) Brevet 64064 (17 août 1864).
(2) Brevet 72875 (10 septembre 1866).

la solution est traitée par un sel de chaux qui précipite l'acide oxalique (oxalate de chaux insoluble). Les autres sels restent en solution : on les concentre et on les soumet aux traitements ordinaires.

Dans un rapport sur l'Exposition universelle de Londres de 1871, M. Abel signale un nouveau procédé donné par M. Stenford. Ce procédé est connu en France depuis longtemps; il est en tous points identique à celui que M. Tissier a proposé en 1852, et que nous avons indiqué précédemment.

Traitement des soudes. — Les soudes brutes des différents varechs sont en masses grisâtres, poreuses. Elles contiennent en moyenne 2 p. 100 de carbonate de soude, 33 à 68 p. 100 de sels solubles (chlorure de potassium, de sodium, de magnésium, de calcium, sulfate et azotate de potasse, hyposulfites, sulfures, bromures, iodures alcalins), et 42 à 67 p. 100 de composés insolubles (chaux, carbonate et sulfure de calcium, phosphate de chaux et de magnésie, silice, charbon, etc.).

Les soudes brutes achetées sont d'abord essayées, puis soumises à des lixivations méthodiques et successives afin d'enlever les sels les plus solubles (chlorure de sodium et de potassium).

Le marc, épuisé de nouveau, donne des solutions bien plus chargées en sulfate de potasse. Les dernières eaux de lavage servent pour une opération ultérieure.

Les liqueurs ainsi obtenues sont évaporées dans des chaudières et concentrées à plusieurs reprises, jusqu'à ce qu'elles refusent de cristalliser. On sépare ainsi d'abord le chlorure de sodium, puis celui de potassium, et en dernier lieu le sulfate de potasse. Les eaux-mères incristallisables sont brunâtres; elles contiennent encore une petite quantité de tous ces sels, plus tous les sels déliquescents et très-solubles, en particulier les bromures et les iodures; elles renferment sans doute des matières organiques et d'autres substances indéterminées.

Ces divers sels se concentrent dans les eaux-mères dont la densité s'accroît en raison même de leurs proportions : quand

elles marquent 50° à 55° B^{e}, on leur fait subir un traitement spécial. (Rabourdin, thèse).

Traitement des eaux mères. — Un certain nombre de procédés ont été donnés pour l'extraction du brome.

Nous avons indiqué dans l'historique le procédé qu'employa M. Balard pour obtenir de notables quantités de brome; en traitant l'eau mère des salines par le chlore, agitant avec de l'éther et enlevant le brome dissous dans ce véhicule par une solution de potasse. L'éther était retiré par distillation, le bromate ramené par calcination à l'état de bromure et ce sel décomposé dans un appareil distillatoire par un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique.

Les eaux mères des cendres de varechs qui ont déposé leurs sulfates et leurs chlorures alcalins servent à la fois à la préparation de l'iode et du brome. Avant d'en extraire le brome on précipite l'iode, soit par un courant de chlore, soit sous forme d'iodure cuivreux, par un mélange d'acide sulfureux et de sulfate de cuivre. On peut aussi précipiter ce métalloïde par l'acide sulfurique nitreux, en substituant l'action du brome à celle du chlore, ou bien enfin, comme on peut le faire dans les laboratoires, en le précipitant par le perchlorure de fer.

Les eaux mères d'où l'iode a été ainsi déposé contiennent tout le brome qui l'accompagnait dans les varechs; on les évapore dans une chaudière de plomb recouverte d'un chapiteau, puis on mélange le résidu avec du bioxyde de manganèse, de l'acide sulfurique et on chauffe le tout dans la dite chaudière en adaptant au chapiteau une allonge qui conduit la vapeur de brome dans un ballon refroidi, contenant de l'acide sulfurique sous lequel le brome, plus dense, vient se réunir.

Quand on veut l'avoir exempt d'eau, on le rectifie, sur du chlorure de calcium fondu, dans un appareil distillatoire en verre.

Procédé de M. Balard. — Dans les usines des salines du Midi on opère comme il suit:

On chauffe ces eaux jusqu'à 125°, température de leur ébulli-

tion, puis on les fait couler dans un vase en pierre siliceuse de 1 à 2 mètres cubes de capacité. Ce vase est muni d'un couvercle de même pierre, percé de deux trous par lesquels on fait passer un tube droit plongeur (en verre ou en porcelaine) et un tube de verre recourbé comme le col d'une cornue; ce dernier tube traverse un réfrigérant de Liebig également en verre et maintenu plein d'eau froide. Par le premier tube on verse de l'acide sulfurique des chambres et du bioxyde de magnanèse, que l'on a fait bouillir avec de l'eau pour chasser les gaz contenus dans ses pores. En même temps on fait arriver dans la liqueur un jet de vapeur, à haute tension, pour prévenir la réfrigération. Le brome se dégage, se condense en filet dans le tube recourbé et quand une nouvelle addition d'acide et de bioxyde de manganèse ne produit plus de vapeurs rouges, on écoule le liquide par un robinet placé au bas du vase.

Les eaux mères des marais salants ou des salines, sont autant que possible débarrassées des chlorures, sulfates alcalins par concentration et cristallisation, puis distillées avec un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide chlorhydrique. Dans ce procédé une certaine quantité de brome passe à l'état d'acide bromhydrique dont, la formation est due à la décomposition du bromure de magnésium par l'eau pendant la concentration (1). Pour éviter cette perte, M. Desfosses a proposé de faire bouillir l'eau mère avec 1/6 de son poids de chaux vive, délayée dans l'eau. On décante, on lave le dépôt à plusieurs reprises et on réunit les eaux de lavage à la liqueur décantée, qu'on évapore ensuite dans des bassines de fer jusqu'à réduction à 1/10 du volume. Puis on y ajoute du bioxyde de manganèse, de l'acide chlorhydrique et on chauffe le mélange dans une cornue munie d'un tube plongeant sous une éprouvette pleine d'eau et entourée de glace.

(1) Journal de pharmacie et de chimie. T. XIII, pag. 257.

Procédé de MM. le docteur Humbert et Jolicler (1). Ce procédé consiste à traiter par un courant de chlore les produits iodifères ou bromifères dissous dans l'eau jusqu'à ce que l'iode et le brome soient transformés en combinaisons chlorées ou oxygénées (en chlorure d'iode, chlorure de brome, acides iodique, bromique libres ou combinés). Puis quand ce point est atteint, à soumettre la liqueur à l'action d'un métal capable de donner naissance à un dégagement d'hydrogène.

L'hydrogène s'empare pour former soit de l'acide chlorhydrique, soit de l'eau, du chlore ou de l'oxygène combinés avec l'iode et le brome en mettant en liberté ces deux derniers métalloïdes que l'on recueille par les procédés ordinaires.

Procédé Lœwig. Pour extraire le brome des salines de Kreutznach, Lœwig concentre à 1/4 de leur volume les eaux mères, décante après plusieurs jours, traite le liquide par l'acide sulfurique jusqu'à cessation de précipité, puis il évapore à siccité, reprend par l'eau pour séparer le reste du sulfate de chaux et enfin il traite cette dissolution par l'acide sulfurique et le bioxyde de manganèse.

Procédé Moritz Hermann. Son procédé consiste à débarrasser autant que possible des sels étrangers les eaux mères des salines de Schœnbeck (qui sont exemptes d'iode), puis à traiter cette eau mère qui contient surtout du bromure, du chlorure de magnésium par l'acide sulfurique et à porter la liqueur à une température toujours inférieure à 126°. Le chlore se dégage à l'état d'acide chlorhydrique tandis que l'acide bromhydrique reste dans le liquide. Le chlore ayant été ainsi éliminé, on procède à l'extraction du brome en soumettant la liqueur à l'action d'un mélange de bioxyde de manganèse et d'acide sulfurique; on joint à l'appareil deux flacons de Woulf; dans le premier se condensent de l'eau, un peu de brome, du bromoforme et du bromure de carbone; dans le second, se trouve une solution de soude qui absorbe les vapeurs de

(1) Brevet en 1859.

brome. Le bromure et le bromate qui en résultent sont calcinés, puis traités par le bioxyde de manganèse et l'acide sulfurique.

Procédé Leisler (patente 1866). Ce procédé consiste à traiter à chaud les eaux mères de la mer morte ou celles qui proviennent du traitement de la kainite de la carnallite par le bichromate de potasse et un acide. On dirige le brome ainsi volatilisé dans un condensateur contenant du fer métallique; le bromure de fer qui se forme est calciné, puis traité dans une cornue appropriée par le bichromate de potasse et un acide.

CHAPITRE III.

PROPRIÉTÉS PHYSIQUES, PROPRIÉTÉS CHIMIQUES.—COMBINAISONS AVEC LES MÉTALLOÏDES ET LES MÉTAUX.—ACTIONS SUR QUELQUES COMPOSÉS MINÉRAUX.

1. Propriétés physiques.

Le brome à la température ordinaire est liquide. Sa couleur est rouge brun foncé; il est opaque en couches épaisses et rouge hyacinthe par transparence en couches minces.

Sa densité = 2,966 (M. Balard), 2,99 à 15° (M. Lœwig), 3,1872 à 0° (M. Isid. Pierre). A 22° au-dessous de zéro, le brome se solidifie en une masse lamelleuse cristalline d'une couleur gris de plomb, à éclat demi métallique qui se maintient longtemps solide même à—12°. Il bout à 63° (Isid. Pierre), à 58° (Andrews), à 58°,6 sous 0,76 de pression (Landolt), à 45° (Lœwig).

Il se volatilise très-facilement même à la température ordinaire, ses vapeurs sont très-rutilantes, au point que si on laisse tomber quelques gouttes dans un ballon elles disparaissent aussitôt et le ballon se colore en jaune orangé.

La flamme d'une bougie introduite dans la vapeur de brome devient verte à sa base, rouge à sa partie supérieure et s'éteint bientôt. Son odeur forte et irritante rappelle celle du chlore, quoique à un degré bien plus intense. Sa saveur est âcre et piquante. Il agit avec énergie sur les animaux, quelques gouttes introduites dans l'économie suffisent pour donner la mort. Il est mauvais conducteur de l'électricité pourvu qu'il soit bien sec. Il teint l'empois d'amidon en rouge orangé. D'après Plücher sa vapeur donne au spectroscope dix-neuf raies brillantes.

LE TABLEAU SUIVANT CONTIENT LES ÉLÉMENTS RELATIFS AUX QUATRE PRINCIPALES.

Désignation des raies.	Couleur.	Indice.	Longueur d'onde.
a	Verte.	1,7259	5169
b	Bleue.	1,7339	4793
y	Id.	1,7346	4766
p	Id.	1,7367	4691

Il est un peu soluble dans l'eau à laquelle il communique une teinte orangée; une solution saturée contient 31,02 à 31,69 pour 1000 et pèse 1,02367.

TABLES DE SOLUBILITÉ DU BROME DANS L'EAU A DIVERSES TEMPÉRATURES.

Températures.	Quantité maximum de brome contenue dans 100 parties d'eau.
5°	3,600
10°	3,327
15°	3,226
20°	3,208
25°	3,167
30°	3,126

Sa solubilité dans ce véhicule n'est pas augmentée par la présence du bromure de potassium. A cet égard le brome se comporte comme le chlore, mais tout autrement que l'iode. Il est soluble dans l'alcool et surtout dans l'éther; ce dernier l'enlève à l'eau par l'agitation. Le sulfure de carbone et le chloroforme le dissolvent en prenant une teinte rouge très-sensible.

L'acide sulfurique concentré n'en dissout qu'une faible quantité et l'on peut, comme l'a fait remarquer M. Balard, utiliser cette propriété pour conserver le brome dans des vases imparfaitement fermés, parce que l'acide sulfurique, plus léger, devient un obstacle à son évaporation. Le brome corróde la peau en la

colorant en jaune. La teinte qu'il lui communique, moins intense que celle produite par l'iode disparaît spontanément au bout de quelque temps; mais si le contact a été d'une certaire durée, la coloration ne disparaît qu'avec les débris de l'épiderme.

Propriétés chimiques.

Le brome est un corps simple métalloïde. Son équivalent = 80 (Dumas), 79,952 (Stass), 79,754 (Wallace). Ses caractères chimiques le rapprochent beaucoup du chlore. Comme ce dernier, il ne s'unit pas directement à l'oxygène, et ses composés oxygénés sont très-instables. Ses principales affinités sont pour l'hydrogène et les métaux. Le chlore le déplace de ses combinaisons métalliques et de l'acide bromhydrique, tandis qu'inversement, le brome déplace le chlore de ses combinaisons oxygénées.

Il détruit la couleur d'une dissolution d'indigo. En vapeur ou en solution alcoolique étendue d'eau, le brome ne décolore pas le papier de tournesol d'une manière persistante. La couleur revient par addition d'ammoniaque.

Les combinaisons du brome avec les métalloïdes et les métaux sont fort nombreuses.

Tantôt il s'unit directement avec eux, tantôt l'intervention de la chaleur et la présence de l'eau sont nécessaires; tantôt, au contraire, ces combinaisons ne s'obtiennent que par voie indirecte.

Combinaison avec l'hydrogène. Le brome s'unit directement à l'hydrogène, mais avec moins de facilité que le chlore. Ainsi la lumière solaire est sans effet sur un mélange d'hydrogène et de brome, mais si dans un tel mélange on introduit un corps en ignition, l'union des deux éléments n'a lieu qu'au contact immédiat de la source de chaleur et sans détonation. La combinaison s'opère bien en les faisant passer ensemble dans un tube chauffé au rouge. Pour se procurer ce composé, on préfère recourir à la décomposition du tribromure de phosphore par l'eau.

$$PhBr^3 + 6HO = \underset{\text{Acide bromhydrique}}{3BrH} + \underset{\text{Acide phosphoreux}}{PhO^3 3HO}.$$

Le produit constitue l'acide bromhydrique, gaz incolore très-soluble dans l'eau et agissant énergiquement sur certains composés; ainsi l'acide sulfurique concentré est réduit par lui avec production d'acide sulfureux, les peroxydes métalliques (MnO^2, PbO^2) fournissent de l'eau, du brome et du bromure métallique, avec les protoxydes métalliques il fait double décomposition $2BrH + 2AgO = 2BrAg + 2HO$.

Combinaisons avec l'oxygène. — L'oxygène ne se combine pas directement avec le brome. Jusqu'à présent on n'a obtenu aucun composé oxygéné anhydre. Les combinaisons connues et isolées soit sous forme d'hydrates, soit à l'état de sels, sont:

L'acide hypobromeux BrO,HO, l'acide bromique BrO^5HO, et l'acide hyperbromique BrO^7HO.

L'existence de l'acide hypobromeux bien que l'on ne soit pas encore arrivé à l'isoler à l'état pur, ne peut être mise en doute (Gay-Lussac, Balard, Spiller, Dancer). L'acide bromique est celui qui se forme le plus facilement et partant le mieux connu. Il ne peut être préparé qu'en solution aqueuse. D'après Kammerer il formerait deux hydrates. Ce composé jouit d'une certaine importance; c'est un oxydant très énergique; il cède facilement son oxygène. *Il forme des bromates; ils sont généralement solubles dans l'eau, cristallisables.* L'acide hyperbromique se forme par l'action du brome sur l'acide hyperchlorique, sa solution peut être amenée par évaporation au bain-marie jusqu'à la consistance oléagineuse.

Combinaisons avec le soufre. — Le brome se combine directement avec le soufre. En mettant du brome en contact avec de la fleur de soufre, il se forme un liquide d'un aspect huileux, d'une teinte rougeâtre plus foncée que celle du chlorure de soufre et pouvant comme ce dernier émettre des vapeurs au contact de l'air. Si l'on distille ce produit oléagineux le premier tiers qui

passe paraît contenir Br^3S^2. Ce qui reste dans la cornue est un mélange de ce corps avec un autre bromure de soufre et le résidu contient encore du brome. Au-dessus de 10° l'eau décompose le bromure de soufre avec explosion et production d'acides sulfurique, sulfhydrique et bromhydrique. (M. Balard, H. Rose).

Combinaisons avec le sélénium. — La combinaison se fait directement avec un notable dégagement de chaleur; si l'on fait réagir comme l'a fait M Schneider, un équivalent de brome sur deux équivalents de sélénium, il se forme un liquide visqueux, rouge de sang très foncé que l'eau décompose en sélénium, acide sélénieux et acide bromhydrique.

$$4\ Se^2Br + 2\ H^2O^2 = Se^6 + Se^2O^4 + 4\ H\ Br.$$

Ce bromure de sélénium traité par le brome donne du bromide cristallisant facilement; ce composé c'est-à-dire le bromide traité par le sélénium, fournit du bromure.

Combinaisons avec le tellure. — On connaît deux combinaisons, un protobromure et un bibromure.

Quand on traite du tellure par du brome (employé en excès) en ayant soin de refroidir le vase pour éviter un trop vif dégagement de chaleur, on obtient du bibromure corps solide, jaune foncé et sublimable; ce composé distillé avec du tellure fournit un corps solide, noir, qui est du protobromure.

Ce corps est décomposé par l'eau, ce qui le différencie du bibromure, qui se combine avec elle en donnant des cristaux d'un rouge rubis foncé.

Combinaison avec le chlore. — Le brome à la température ordinaire s'unit directement au chlore pour former du chlorure de brome, corps jouissant de propriétés énergiques et déterminant la combustion des métaux; il est soluble dans l'eau distillée sans changer de nature. Il n'en est pas ainsi en présence de la potasse, de la soude, car si l'on verse une solution de ces bases dans du chlorure de brome, il se forme du chlorure et du bromate (propriété que le chlorure de brome partage avec le chlorure d'iode)

Combinaisons avec l'iode. — On connaît un protobromure IBr et un perbromure qui paraît formé de IBr^3. Tous les deux sont solubles dans l'eau ; leur dissolution décolore le tournesol sans le rougir d'abord. Le premier s'obtient par l'action du brome sur un excès d'iode, le second, en traitant de l'iode par un excès de brome.

Combinaisons avec le phosphore. — Il forme deux combinaisons. Un tribromure $PhBr^3$ que l'on obtient par l'action directe de brome sur le phosphore en excès; ce corps est décomposable par l'eau, en acides phosphoreux et bromhydrique. Il peut dissoudre une certaine quantité de phosphore en restant liquide. Un perbromure $Ph\,Br^5$ qui se forme par l'action du brome en excès sur le phosphore, ce corps est solide et volatil à une température peu élevée. L'eau le décompose en acide phosphorique et en acide bromhydrique.

Combinaison avec l'azote. — Le brome ne se combine avec l'azote ni directement ni par son action sur l'ammoniaque, comme le fait l'iode, mais bien par double décomposition. Ainsi quand on soumet le chlorure d'azote à l'action du bromure de potassium, on obtient un liquide oléagineux brun noirâtre, très-volatil, d'une odeur fétide, irritante, et qui détone facilement. Ce composé est du bromure d'azote, que les acides chlorhydrique et bromhydrique décomposent.

Combinaisons avec l'arsenic et l'antimoine. — Dès qu'on projette ces corps dans le brome, il les attaque avec dégagement de chaleur et de lumière pour former des bromures $AsBr^3$, $SbBr_3$. Nickles, pour atténuer la violence de la réaction, a conseillé d'opérer au sein d'un dissolvant du brome, par exemple, du sulfure de carbone, qui, par son évaporation, abandonne des cristaux de ces bromures.

L'eau les décompose avec formation d'oxybromure.

Combinaison avec le bore. — En faisant agir le brome sur le bore amorphe, MM. H. Sainte-Claire Deville et Wœhler ont obtenu du bromure de bore $BoBr_3$, composé liquide que M. Poggiale

avait obtenu en vapeur, dans l'action du brome sur un mélange d'acide borique et de charbon.

Combinaison avec le silicium. — Le brome forme avec le silicium un bromure $SiBr^3$ que l'eau décompose en acide silicique et en acide bromhydrique. On l'obtient en faisant passer des vapeurs de brome sur un mélange de silice et de charbon, puis on le purifie en l'agitant et le distillant avec du mercure.

Combinaison avec le cyanogène. — Ces deux corps ne se combinent qu'à l'état naissant. Si, comme l'a indiqué Serullas, on traite deux parties de cyanure de mercure par une partie de brome, dans une cornue refroidie avec de la glace, il se forme du bromure de cyanogène qui se sublime dans le col de la cornue. D'après Lœwig, la combinaison s'opère également en versant peu à peu du brome dans une solution d'acide cyanhydrique refroidie tant que la solution se décolore; il se dépose des cristaux, que l'on exprime et que l'on purifie en les sublimant à une chaleur modérée.

Combinaisons avec les métaux. — Le brome, comme le chlore et l'iode, se combine à peu près à tous les métaux en formant des bromures.

Ces composés peuvent être obtenus de différentes manières : par la combinaison directe du brome avec le métal, elle se fait même quelquefois avec incandescence (potassium, étain); par l'action de l'acide bromhydrique sur le métal, à froid et en présence de l'eau (métaux qui décomposent l'eau sous l'influence des acides), à chaud et à sec; par l'action du brome sur les oxydes métalliques, si l'on opère en présence de l'eau sur les hydrates d'oxydes alcalins et alcalino-terreux, il se forme un mélange de bromure et de bromate; à sec et à chaud il se dégage de l'oxygène (oxydes de plomb); par l'action de l'acide bromhydrique sur un oxyde ou un carbonate; par double décomposition. Les bromures insolubles peuvent être obtenus en versant un bromure alcalin dans un sel soluble du métal. Les bromures solubles se forment

en versant du bromure de baryum dans une solution de sulfate correspondant.

Combinaisons avec l'étain. — Quand on fait réagir du brome sur de l'étain, il se produit une vive incandescence et il se forme du (tétrabromure d'étain) bromure stannique $SnBr^4$, composé solide soluble dans l'eau. Traité par l'étain, il forme du bromure stanneux $SnBr^2$.

Combinaisons avec le fer. — De son action sur le fer, il résulte deux bromures FeBr (bromure ferreux) Fe^2Br^3 (bromure ferrique). On les obtient anhydres par l'action du brome sur du fer chauffé, suivant que l'un des deux composants se trouve en excès; en solution, quand on traite par du brome de la limaille de fer placée sous l'eau.

La solution de bromure ferrique dissout l'hydrate ferrique en donnant une solution rouge.

Les bromures alcalins et alcalino-terreux s'obtiennent généralement en faisant réagir le brome sur les oxydes de ces métaux. Cette réaction donne lieu en même temps à la formation de bromates.

$$6\,Br + 6\,KHO^2 = 5\,KBr + KBrO^6 + 3H^2O^2$$

L'action du brome en réagissant sur la solution alcaline fournit d'abord un liquide doué de propriétés décolorantes. On admet que la liqueur renferme alors un hypobromite alcalin $BrMO^2$. Cet hypobromite très-instable se transformerait rapidement en bromure et en bromate.

$$3\,Br\,KO^2 = 2\,KBr + Br\,KO^6$$

Les bromures alcalins peuvent former des sels doubles avec les bromures métalliques. Telles sont les combinaisons formées par bromure de potassium avec les bromures de mercure, d'argent, etc.; ces combinaisons ont été étudiées par Bonsdorff. Pour n'en citer qu'un exemple, quand on évapore une solution de bromure de potassium concentrée et saturée de bromure mercurique on obtient du bromo-mercurate de potassium.

Combinaisons avec le mercure. — Ils forment ensemble un bromure mercurique HgBr et un bromure mercureux Hg^2Br. Quand on traite par du mercure du brome en excès, ou de l'oxyde de mercure par de l'acide bromhydrique chaud, on obtient du bi-bromure de mercure HgBr lequel traité par le mercure donne du bromure mercureux Hg^2Br.

Combinaisons avec le plomb. — La réaction s'opère bien en traitant à chaud l'oxyde de plomb par le brome ou mieux encore par double décomposition; le produit est du bromure de plomb.

Celui obtenu par double décomposition se présente sous forme d'un précipité blanc, d'apparence cristalline. Sous l'influence de la chaleur, il se fond en un liquide rouge, émettant un peu de vapeurs blanches qui par le refroidissement se prennent en une matière d'un beau jaune.

Combinaisons avec l'argent. — Quand on mélange une solution de nitrate d'argent et de bromure de potassium ou d'acide bromhydrique, on obtient un précipité blanc jaunâtre qui est du bromure d'argent.

Ce composé fond sous l'influence de la chaleur en un liquide rouge se prenant par le refroidissement en une masse translucide cornée. Si on le dessèche à l'ombre, il demeure jaunâtre, mais à la lumière il devient gris et non violet comme le chlorure, puis noircit rapidement.

Action sur quelques composés minéraux.

Le brome se combine avec l'eau à 0° pour former comme le chlore, un hydrate solide cristallisé Br, $5H^2O^2$ qui ne se décompose que vers 20°; mais si l'on fait passer un mélange de vapeur d'eau et de brome au travers un tube de porcelaine au rouge, il la décompose en donnant de l'acide bromhydrique et de l'oxygène.

En présence de l'eau, le brome joue le rôle d'oxydant vis-à-vis de certains corps qui n'ont pas atteint leur maximum d'oxygénation. C'est ainsi qu'il transforme les acides sulfureux arsénieux, en acides sulfurique, arsénique; dans ces réactions,

l'eau est décomposée, l'oxygène se porte sur l'acide, tandis que l'hydrogène s'unit au brome pour former de l'acide bromhydrique.

$$S^2O^4, H^2O^2 + Br^2 + H^2O^2 = 2\ HBr + S^2O^6, H^2O^2.$$

Il décompose l'ammoniaque, les hydrogènes sulfuré, phosphoré, arsenié, en mettant l'azote, le soufre, le phosphore, l'arsenic en liberté.

Pour n'en citer qu'un exemple, si l'on verse du brome dans de l'ammoniaque en excès, il se forme du bromure d'ammonium et il se dégage de l'azote.

$$3Br + 4\ AzH^3 = Az + 3\ (BrAz\ H^4).$$

Action sur le bioxyde d'azote. — Landolt, en faisant passer un courant de bioxyde d'azote sec dans du brome refroidi, a remarqué que le brome augmente de volume et en même temps se colore en brun noir foncé. Le produit est décomposé par l'eau HBr, AzO^3, AzO^5. L'acide azoteux formé peut se décomposer en AzO^5 et en bioxyde d'azote ; ainsi le brome le décompose et il en résulte de l'acide bromoazoteux $AzO^2\ Br$ analogue à l'acide chloroazoteux de Gay-Lussac. Quant on atteint 30° le résidu forme un liquide brun renfermant de l'acide bromohypoazotique $AzO^2\ Br^2$ qui distille de 30 à 50°. De 50 à 53° on obtient l'acide bromoazotique AzO^2Br_3.

Quand on ajoute du brome à une solution étendue de cyanure de potassium, le sel est décomposé et il se fait du bromure de potassium et du bromure de cyanogène. Si la solution de cyanure est très-concentrée, il se forme instantanément des cristaux.

CHAPITRE IV.

ACTION DU BROME SUR LES COMPOSÉS ORGANIQUES.

L'action du brome sur les matières organiques est très-digne d'attention. Comme le chlore, il donne naissance soit à des produits d'addition, soit à des dérivés de substitution, quoique son action soit un peu moins énergique.

Le brome fournit souvent des résultats plus nets que le chlore et qui s'arrêtent à des termes mieux définis ; de plus, les composés qu'il forme sont ordinairement plus faciles à décomposer par la chaleur et par les réactifs. Ils se prêtent mieux, par exemple, à la formation des alcools (1).

Son action sur les matières organiques se réduit à quatre chefs principaux :

1° Le principe carboné s'unit directement et intégralement avec l'élément halogène ;

2° Il perd de l'hydrogène sans gagner une proportion de brome équivalente ;

3° Il perd une partie de son hydrogène qui se sépare uni au brome sous forme d'acide bromhydrique, et se trouve remplacé par du brome dans le composé lui-même ; de telle sorte que la somme d'hydrogène resté et celle du brome ajouté, demeure constante et égale à la somme primitive des équivalents d'hydrogène ;

4° Enfin, mais par voie indirecte, il échange contre le brome l'oxygène qu'il renferme ; cette réaction est analogue à celle dans

(1) On voit souvent intervenir ici des réactions secondaires, car la chaleur dédouble la plupart des substances bromurées, avec formation d'hydracide de brome libre et de matières humoïdes, surtout à la température de 200 à 250°. Il en est de même de l'action des alcalis sur les composés perbromurés ; car, le plus souvent cette action donne lieu à des réactions compliquées.

laquelle les éléments de l'eau sont remplacés dans le composé par ceux de l'acide bromhydrique.

I. Le principe carboné s'unit directement et intégralement avec l'élément halogène.

C'est ce qui arrive avec certains radicaux métalliques, avec la plupart des carbures d'hydrogène.

On sait qu'un même métal peut former plusieurs carbures inégalement saturés; l'étain, par exemple, forme

Sn^2Br^2 Sn^2Br^4

Le bromure stanneux s'obtient soit par la réductien du bromure stannique, soit par l'action de l'acide bromhydrique sur l'étain.

Le bromure stannique se forme directement par l'action du brome sur l'étain.

De ces bromures on peut dériver des radicaux métalliques; tels le stannodiéthyle $Sn(C^4H^5)^2$, le stannotriéthyle $Sn(C^4H^5)^3$ et le stannotétréthyle $Sn(C^4H^5)^4$ (1). Dans la série de ces composés, le dernier seul est saturé et ne peut être modifié par addition, quoiqu'il soit susceptible d'être modifié par substitution. Le premier, au contraire, est un composé incomplet qui peut gagner par addition 1, 2, équivalents de brome, jusqu'à ce qu'il ait atteint le terme d'une saturation complète.

Bromure de stannotriéthyle $Sn(C^4H^5)^3Br$.

Le brome, à la température ordinaire, se combine avec l'acétylène C^4H^2, pour former, suivant les proportions relatives et l'intensité de la lumière :

Un tétrabromure d'acétylène $C^4H^2Br^4$ (formé avec un volume double de vapeur de brome), corps sans doute isomérique avec

(1) Lœwig avait même admis l'existence d'une série plus étendue de ces radicaux pour lesquels il avait adopté une classification empruntée à celle des hydrocarbures. L'existence de ce grand nombre de stannéthyles a été mise en doute par Gerhadt (*Traité de chimie org.*, t. II, p. 382); par M. Wurtz (*Rép. de chimie pure*, 1861, p. 62), et par Strecker.

l'hydrure d'éthylène tétrabromé, obtenu récemment par M. Bourgoin, en faisant réagir le brome sur l'acide bibromosuccinique en présence de l'eau.

Un dibromure d'acétylène $C^4H^2Br^2$ (formé à volumes gazeux égaux) que M. Berthelot a obtenu, en faisant passer un courant d'acéthylène à travers du brome placé sous une couche d'eau.

Le brome se combine facilement avec l'éthylène en formant du bromure d'éthylène $C^4H^4+Br^2 = C^4H^4Br^2$.

On le prépare en faisant passer un courant d'éthylène dans du brome convenablement refroidi, jusqu'à décoloration du liquide, le produit est ensuite lavé avec une solution alcaline étendue, séché sur du chlorure de calcium et rectifié.

Ce composé joue un rôle important dans un grand nombre de transformations ; il se prête mieux aux réactions que le chlorure d'éthylène (1).

Avec l'amylène, il forme le bromure d'amylène $C^{10}H^{10}Br^2$, que l'on prépare, soit en ajoutant du brome goutte à goutte dans de l'amylène soigneusement refroidi, soit en y faisant passer des vapeurs de brome jusqu'à ce que le liquide soit assez fortement coloré en rouge ; puis on agite le liquide avec une solution faible

(1) 1° Traité par HI à 275°, il donne de l'hydrure d'éthylène C^4H_6.

2° Le cuivre en présence de l'eau et l'iodure de potassium à 275 en séparent le brome avec reproduction d'éthylène. Ce procédé est précieux dans l'analyse, parce qu'il permet de recueillir de petites quantités d'éthylène disséminées dans un mélange gazeux, si on les a préalablement absorbées par du brome.

3° La potasse alcoolique en élimine le brome sous forme d'HBr, et par équivalents successifs : $C^4H^4Br^2 = HBr + \underbrace{C^4H^3Br}_{\text{Ethylène bromé}} = \underbrace{C^4H^2}_{\text{Acétylène}} + HBr$.

4° Enfin, le bromure d'éthylène chauffé avec une solution alcoolique d'acétate de potasse échange les éléments de l'acide HBr contre ceux de l'acide acétique, en formant du glycol diacétique transformable par la potasse en glycol.

Bromure d'éthylène	$C^4H^2\ (HBr)\ (HBr)$
Glycol diacétique	$C^4H^2\ (C^4H^4O^4)\ (C^4H^4O^4)$
Glycol	$C^4H^2\ (H^2O^2)\ (H^2O^2) = C^4H^6O^4$

de potasse, on distille et on ne recueille que le produit qui passe vers 170°-180°. Chauffé avec du cuivre en présence de l'eau et de l'iodure de potassium, il régénère l'amylène (Berthelot).

Le brome peut agir sur la benzine par addition ou par substitution, suivant les conditions de l'expérience. Ainsi, quand on abandonne dans un grand flacon, à l'influence des rayons du soleil, un mélange formé de $C^{12}H^6 + 3Br^2$, ces corps se concrètent en produisant de l'hexabromure de benzine $C^{12}H^6Br^6$, poudre blanche, inodore, insipide, peu soluble dans l'éther (Mitscherlich).

Le brome se combine à froid avec le camphre en donnant un composé fort instable $\underbrace{C^{20}H^{16}O^2Br^2}_{\text{Bromure de camphre}}$, que la chaleur, l'ammoniaque et même le contact de l'air décomposent.

M. Perkin s'est assuré que lorsqu'on distille ce corps en recueillant tout ce qui passe au-dessus de 264°, on obtient une matière cristalline qui, purifiée par pression entre des doubles de papier buvard et cristallisation dans l'alcool, répond à la formule $C^{20}H^{15}BrO^2$ du camphre monobromé de Swartz.

$$\underbrace{C^{20}H^{16}O^2Br^2}_{\text{Bromure de camphre}} = \underbrace{C^{20}H^{15}BrO^2}_{\text{Camphre monobromé}} + HBr$$

II. Le principe carboné perd de l'hydrogène sans gagner une proportion de brome équivalente.

Quand on fait réagir du brome sur de l'alcool absolu, il donne d'abord un produit de déshydrogénation de l'alcool avec formation d'acide bromhydrique.

$$C^4H^6O^2 + Br^2 = C^4H^4O^2 + 2HBr$$

Cette réaction est suivie de nouvelles transformations dont les produits extrêmes, traités par de l'acide sulfurique concentré fournissent du bromal $C^4HBr^3O_2$, composé analogue au chloral; comme ce dernier, il se combine avec l'eau pour former de l'hydrate de bromal; traité par les hydrates alcalins, il se transforme en formiate et en bromoforme

$$C^4HBr^3O^2 + KHO^2 = C^2HKO^4 + C^2HBr^3$$

III. Le principe carboné perd une partie de son hydrogène qui

se sépare uni au brome, sous forme d'acide bromhydrique, et se trouve remplacé par du brome dans le composé même.

Les carbures, les éthers, les aldehydes, les acides, etc., nous offrent des exemples de ce genre de réaction. Quand on traite par la potasse alcoolique le bromure d'éthylène, on obtient l'éthylène bromé C^4H^3Br, composé qui peut se combiner à son tour avec le brome; de là naissent les deux séries d'éthylène bromé suivantes.

SÉRIE NON SATURÉE.

Ethylène bromé	C^4H^3Br
— bibromé	$C^4H^2Br^2$
— tribromé	C^4HBr^3
— tétrabromé	C^4Br^4

SÉRIE SATURÉE.

Bibromure d'éthylène bromé	$C^4H^3Br(Br^2)$
— — bibromé	$C^4H^2Br^2(Br^2)$, etc.

Le formène, C^2H^4, échange son hydrogène équivalent à équivalent contre du brome, et donne naissance aux composés suivants :

Formène monobromé	C^2H^3Br
— bibromé	$C^2H^2Br^2$
— tribromoné ou (bromoforme)	C^2HBr^3
— quadribromé	C^2Br^4

Le formène tribromé C^2HBr^3 est analogue au chloroforme. En effet, traité par une solution de potasse le bromoforme se dédouble même plus facilement que le chloroforme en bromure de potassium et en formiate de potasse.

$$C^2HBr^3 + 4\,(KO,HO) = C^2HO^3KO + 3KBr + 2H^2O^2.$$

Le bromoforme peut être considéré comme du gaz des marais dans lequel trois équivalents d'hydrogène ont été remplacés par trois équivalents de brome.

Nous avons vu le brome se combiner avec la benzine et former par addition l'hexabromure de benzine, mais telle n'est pas toujours son action, ainsi si l'on fait un mélange dans le rapport de deux équivalents de brome et de un équivalent de benzine, et

qu'on laisse ce mélange à la lumière diffuse pendant 8 à 15 jours suivant la température, on obtient, après avoir enlevé l'excès de brome par la soude, de la benzine monobromée accompagnée de benzine non attaquée et d'un peu de dibromobenzine.

$$C^{12}H^{6} + Br^{2} = C^{12}H^{5}Br + HBr.$$

Quand de la benzine monobromée est abandonnée à elle-même pendant quelque temps avec un excès de brome, elle finit par déposer des cristaux volumineux du dérivé bibromé $C^{6}H^{4}Br^{2}$. Si à ce composé, c'est-à-dire, à la benzine bibromée, on ajoute du brome ou si l'on traite l'hexabromure de benzine par la potasse alcoolique bouillante on obtient la benzine tribromée.

$$C^{6}H^{6}Br^{6} + 3KO = C^{6}H^{3}Br^{3} + 3KBr + 3HO$$

Lorsqu'on chauffe de la benzine bibromée avec du brome dans des tubes scellés, à une température de 150° il se forme des cristaux blancs, soyeux, légers, volatils sans décomposition, fusibles à 160°; ce corps est de la benzine tétrabromée $C_6H^{2}Br^{4}$ (Riche et Bérard).

De l'action du brome sur le phénol résultent des produits de substitution régulière, tels :

le phénol monobromé $C^{12}H^{5}BrO_2$

— bibromé $C^{12}H^{4}Br^{2}O^{2}$ etc.

Ces composés peuvent être obtenus par l'action directe du brome sur le phénol ; ainsi Kerner prépare le phénol monobromé en faisant réagir 160 parties de brome sur 94 parties de phénol. « Le brome est placé dans un ballon où l'on dirige un courant d'air, qui saturé de vapeurs de brome passe dans un second ballon renfermant le phénol qu'on a soin de refroidir.

Le brome en agissant sur les aldéhydes, déplace successivement l'hydrogène et s'y substitue, ainsi :

l'aldéhyde ordinaire $C^{4}H^{4}O^{2}$ forme

id. bromé $C^{4}H^{3}BrO_2$

id. bibromé $C^{4}H^{2}Br^{2}O^{2}$

Ces composés sont de véritables bromures acides analogues

aux oxychlorures minéraux et aptes à se décomposer au contact de l'eau ou des alcalis. Par suite de cette décomposition ils perdent de l'acide bromhydrique et forment un acide

$$C^4H^3BrO^2 + H^2O^2 = C^4H^4O^4 + HBr$$

aldéhyde monobromé acide acétique

L'aldéhyde bibromé donne par la substitution de $2H^2O^2$ de l'acide glycolique

$$C^4H^2Br^2O^2 + 2H^2O^2 = C^4H^4O^6 + 2Br\,H$$

aldéhydebibromé acide glycolique

Le brome peut attaquer les éthers sans en dissocier tous les éléments se bornant à déplacer tout ou partie de l'hydrogène en s'y substituant. De là résultent de nouveaux composés analogues aux éthers par leur formule et jusqu'à un certain point par leurs propriétés; ainsi traités par les alcalis, ils donnent des composés de deux sortes les uns dérivés de l'alcool, les autres de l'acide primitif par exemple. Si l'on traite l'éther bromhydrique par une solution alcoolique de potasse il donne du bromure de potassium et de l'éther hydrique + un peu d'éthylène.

Dans l'éther bromhydrique tout se borne au déplacement de l'hydrogène par le brome.

$$C^4H^5Br + 2Br = HBr - C^4H^4Br^2$$

éther bromhydrique bromé

Les éthers éprouvent des changements semblables.

Ether méthylique		$C^4H^6O^2$	Ether ordinaire	$C^8H^{10}O^2$
« «	bromé	$C^4H^4Br^2O^2$	» » bromé	$C^8H^8Br^2O^2$
« «	bibromé	$C^4H^2Br^4O^2$	» » bibromé	$C^8H^6Br^4O^2$

La naphtaline est violemment attaquée par le brome avec formation d'H Br et de dérivés analogues aux composés chlorés. Soumise à l'action du brome, il se forme de la bromonaphtaline et des bromures de naphtalines bromées. Ainsi on a, la naphtaline monobromée ($C^{20}B^7Hr$) composé huileux et incolore que l'on peut obtenir par l'action directe du brome sur la naphtaline. La naphtaline bibromée $C^{20}H^6Br^2$ cristallisée en longues aiguilles solubles dans l'alcool et l'éther et se formant par l'addition du brome à la

naphtaline; la naphtaline tribromée $C^{20}H^5Br^3$ obtenue par Laurent sous forme d'aiguilles plates en chauffant la naphtaline bibromée avec un excès de brome; la naphtaline tétrabromée $C^{20}H^4Br^4$ qui se présente cristallisée en prismes courts, brillants et que l'on obtient (suivant Glaser), en maintenant pendant quelques jours à 60°, 70° parties égales de brome et de naphtaline bibromée, laissant refroidir, lavant avec l'éther et faisant dissoudre dans la benzine bouillante.

Les naphtalines chlorées peuvent s'unir au brome et les naphtalines bromées au chlore. Tels sont les composés suivants :

Naphtaline	bromobichlorée	$C^{20}H^5BrCl^2$
	bibromobichlorée	$C^{20}H^4Br^2Cl^2$ etc.

Enfin ces derniers composés peuvent engendrer des combinaisons nitriques et sulfuriques comparables à celles de la naphtaline elle-même.

Le brome peut également réagir sur l'acide acétique en se substituant à l'hydrogène, ainsi on peut obtenir l'acide monobromacétique par l'action du brome sur l'acide acétique cristallisable.

Pour le préparer on traite à 150° dans des tubes scellés, un mélange formé de brome et d'un excès d'acide acétique cristallisable. Il se forme des acides bromacétique, dibromacétique et bromhydrique : ce dernier se dégage quand on ouvre les tubes après le refroidissement. On porte alors le produit à 200° : puis on le traite par le carbonate de plomb, il se forme du bromacétate de plomb qui cristallise et du dibromacétate qui reste en solution. Les cristaux sont décomposés par l'hydrogène sulfuré et la liqueur est ensuite filtrée et évaporée jusqu'à cristallisation. Cet acide traité par le brome à la température de l'ébullition et sous l'influence des rayons solaires fournit de l'acide dibromacétique.

IV. Certains principes ternaires peuvent échanger contre du brome, mais par voie indirecte, l'oxygène qu'ils renferment. Cette réaction est analogue à celle dans laquelle les éléments de l'eau

sont remplacés dans le composé par ceux de l'acide bromhydrique

Les réactions de cette nature peuvent s'obtenir avec les oxydes métalliques complexes, les alcools, les aldéhydes, les acétones les phénols, les acides.

L'action directe de l'acide bromhydrique sur les oxydes des radicaux organo-métalliques, s'exerce immédiatement avec formation de bromure : ainsi l'oxyde de cacodyle$(C^2 H^3)^2AsO$ (que l'on obtient par l'action de KO sur le chlorure de cacodyle) est transformé par l'acide bromhydrique en bromure de cacodyle ($C^2 H^3$, As Br.

Quand on fait réagir directement l'acide bromhydrique libre ou naissant sur l'alcool, avec le concours du temps auquel on joint d'ordinaire celui de la chaleur on obtient par substitution l'éther bromhydrique.

$$C^4 H^4 (H^2 O^2) + H Br = C^4 H^4 (H Br) - H^2 O^2$$

La glycérine se combine avec l'acide bromhydrique pour former avec élimination d'eau plusieurs combinaisons distinctes et définies. Telles sont :

La Monobromhydrine $= C^6H^8O^6 + HBr - H^2O^2 = C^6H^7BrO^4$.
Dibromhydrine $= C^6H^8O^6 + 2HBr - 2H^2O^2 = C^6H^6Br^2O^2$.
Tribromhydrine $= C^6H^8O^6 + 3HBr - 3H^2O^2 = C^6 H^5 Br^3$.
Epibromhydrique $= C^6H^8O^6 + HBr - 2H^2O^2 = C^6H^5BrO^2$ etc.

L'épibromhydrine est métamère avec le bromure propionique

$$\underbrace{C^6H^5BrO^2}_{\text{Bromure propionique}} = \underbrace{C^6H^6O^4}_{\text{Acide propionique}} + HBr - H^2O^2$$

Mais les produits que ces deux corps régénèrent sous l'influence des alcalis, c'est à-dire la glycérine dans un cas, l'acide propionique dans l'autre sont extrêmement différents.

Dans la formation de la tribromhydrine tout l'oxygène de la glycérine se trouve éliminé à l'état d'eau. Par suite, ce corps est métamère avec des composés exempts d'oxygène, tel le bromure de propylène bromé $C^6H^5Br (Br^2)$ dérivés d'un carbure d'hydrogène.

$$C^6H^6 + Br - H = C^6H^5Br.$$

$$C^6H^5Br + Br^2 = C^6H^5 Br^3 \text{ ou } C^6H^5Br (Br)^2$$

La préparation de ces composés comprend cinq phases successives :

1° La réaction du bromure de phosphore sur la glycérine;

2° Une première séparation des produits volatils par voie de distillation;

3° Un traitement par les alcalis et par l'éther dirigé dans le but d'éliminer l'excès du bromure de phosphore, l'acide libre, etc.

4° Une série systématique de distillations fractionnées à feu nu.

5° Une série de distillations fractionnées dans le vide.

Lorsque le brome se trouve en présence de l'eau, il agit le plus souvent sur les matières organiques comme un corps oxydant.

Ainsi si l'on traite un mélange d'acide urique et d'eau par un excès de brome, on obtient en peu d'instants une dissolution limpide que colore l'excès de brome. Dans cette réaction, la température du mélange s'élève, l'eau se décompose, et si la température est maintenue dans des limites convenables, l'hydrogène se porte sur le brome pour former de l'acide bromhydrique et l'oxygène fait subir à l'acide urique des phénomènes d'oxydation qui donnent naissance à de l'alloxane et à de l'urée.

$$\underbrace{C^{10}H^4Az^4O^6}_{\text{Acide urique}} + 2Br + 2H^2O^2 = \underbrace{C^8H^2Az^2O^8}_{\text{Alloxane}} + C^2H^4Az^2O^2 + 2HBr.$$

Le brome agit sur l'acide succinique d'une façon exceptionnelle : on peut dire qu'en général, il agit par substitution quand il n'est pas en présence de l'eau pouvant intervenir dans la réaction; qu'en présence de l'eau, il y a le plus souvent oxydation de la substance organique avec formation d'acide bromhydrique. L'acide succinique fait exception à cette règle, car en présence de l'eau il donne lieu à des phénomènes de substitution. Il semble que c'est la proportion d'eau mise en présence qui détermine surtout la formation de l'acide succinique bibromé ou celle de l'acide monobromé.

Ainsi si l'on chauffe ensemble dans des tubes scellés à 150 ou 180° 12 parties d'acide succinique, 33 parties de brome et 12 par-

ties d'eau, toute la masse se transforme en petits cristaux : quand on ouvre le tube, il s'échappe beaucoup d'HBr, puis lavant, dissolvant dans l'eau bouillante et traitant par le charbon animal, on obtient des cristaux d'acide bibromo-succinique $C^8H^4Br^2O^8$. Si on chauffe à 180° et dans les mêmes conditions. Si c'est en présence d'une quantité considérable d'eau, il se forme un liquide jaune; lorsque l'on ouvre le tube, il s'échappe de l'acide carbonique et, par le refroidissement, on voit apparaître de petits cristaux d'acide monobromo-succinique $C^8H^5BrO_8$.

En chauffant à son tour tout l'acide bibromo-succinique avec du brome en présence de l'eau, M. Bourgoin a vu que la réaction est différente, suivant la proportion d'eau mise en présence.

1° Avec une petite quantité d'eau, la réaction n'est complète que vers 180°, et on obtient comme unique produit de l'hydrure d'éthylène tétrabromé provenant de la décomposition d'un acide succinique tétrabromé.

$$C^8H^2Br^4O^8 = 2C_2O^4 + C^4H^2Br^4 ;$$

2° En présence d'une grande quantité d'eau, la réaction peut s'effectuer à une température voisine de 100° et on obtient des acides tribromo-succinique et tétrabromo-succinique. D'après M. Bourgoin (1) une partie de l'acide tribromé perd de l'acide bromhydrique et se transforme en acide bibromomaléique.

$$C^8H^3Br^3O^8 - HBr = C^8H^2Br^2O^8.$$

(1) Communication orale.

CHAPITRE V.

CARACTÈRES. — RECHERCHES ET DOSAGES DU BROME.

I. Caractère du brome et de ses sels.

Le brome peut exister à l'état libre, soit sous forme liquide, soit sous forme de vapeur; il peut se trouver en dissolution dans certains liquides ou en combinaison avec les métalloïdes et les métaux. Quelle que soit la forme sous laquelle il se trouve, on peut toujours le réduire à l'état de bromure de potassium, au moyen d'un peu de potasse ou de carbonate de potasse exempts de brome. Il suffit de faire bouillir la dissolution alcaline en présence de la combinaison bromurée; on évapore ensuite et on calcine. Dans tous les cas, le brome se trouve ramené à l'état de bromure de potassium.

Lorsqu'on a affaire à une combinaison organique, on décompose la substance en présence de la chaux pure ou de la potasse pure dans un tube de verre chauffé au rouge.

Le brome se trouve alors à l'état de bromure alcalin soluble, et en traitant la dissolution de ce sel par l'eau chlorée, le brome est mis en liberté.

Le brome libre précipite la dissolution de nitrate d'argent en formant du bromure et du bromate d'argent. La couleur rouge de la solution de permanganate de potasse est détruite par la solution de brome et le réactif dépose avec le temps de l'hydrate d'oxyde de manganèse.

Il forme avec l'empois d'amidon une combinaison jaune tirant sur le rouge orangé; cette réaction, quant à la sensibilité, ne peut être comparée à celle de l'iode sur l'amidon; ce bromure d'amidon par l'action de la chaleur perd de sa couleur, mais elle reparaît par le refroidissement; il n'en est pas de même avec l hydrate de potasse qui la fait disparaître d'une manière complète.

Si l'on agite avec du chloroforme une dissolution aqueuse de brome, on voit le chloroforme se colorer en rouge brun plus ou moins foncé, suivant la quantité de brome, et après un repos de quelques instants se rassembler au-dessous de l'eau qui est décolorée.

Cette solution chloroformique traitée par l'hydrate de potasse se décolore complétement; mais si on la sursature par un acide elle reprend sa couleur rouge brun.

De même, le sulfure de carbone enlève le brome à sa solution aqueuse, mais la dissolution sulfo-carbonique, traitée par la potasse, ne reprend pas sa coloration rouge-brun par les acides.

CARACTÈRES DES BROMURES.

Les bromures insolubles peuvent être transformés en sels solubles, en les calcinant avec du carbonate de potasse, ou en les faisant bouillir avec une solution de ce sel, ou bien encore en les traitant par le zinc et l'acide sulfurique étendu; la dissolution ainsi obtenue, se prête alors à l'emploi des réactifs.

Les bromures donnent les caractères suivants :

Sels d'argent. – Précipité blanc un peu jaune, caillebotés, de bromure d'argent, noircissant à la lumière plus lentement que le chlorure, insoluble dans l'acide nitrique étendu. Il se dissout dans l'ammoniaque, mais moins facilement que le chlorure, et dans l'hyposulfite de soude.

Sels mercureux. — Précipité blanc jaunâtre de protobromure de mercure insoluble dans l'acide nitrique étendu, soluble dans l'eau de chlore en produisant une liqueur jaune rougeâtre.

Sels de plomb. — Précipité blanc soluble dans une grande quantité d'eau, cette dissolution précipite par l'ammoniaque, la solution d'hydrogène sulfuré ajoutée en quantité convenable pour ne pas précipiter tout le plomb, y forme un précipité rouge brun.

Bichlorure de platine. — Pas de précipité dans les dissolutions de bromure, même par un contact prolongé ou par l'action de la chaleur. (Avec KBr il forme un chlorure double de platine et de potassium).

Nitrate de protoxyde de palladium. — Précipité rouge brun de bromure de palladium, ne paraissant qu'au bout de quelque temps et se déposant en partie sur les parois du vase.

Sulfate de cuivre. — (Dans le cas d'une solution de bromure peu concentrée, y ajouter de l'acide sulfurique concentré). Précipité noir de bromure anhydre de cuivre soluble dans l'eau.

Acide nitrique. — A froid, pas de modification sensible, à chaud, il se dégage des vapeurs jaune rougeâtre de brome, si la solution de bromure était incolore ou si elle était étendue, elle devient jaune.

Acide chlorhydrique. — Le bromure est transformé en chlorure et en acide bromhydrique ; la liqueur reste incolore, à moins qu'elle ne contienne une petite quantité de bromate.

Chlorate de potasse. — Fait naître dans la solution une couleur jaunâtre, si l'on y ajoute de l'acide sulfurique étendu, telle est aussi l'action du perchlorate de potasse.

Le gaz chlore et sa solution. — Colorent les dissolutions de bromures en jaune rougeâtre, par suite de la mise en liberté du brome ; pour en retrouver de petites quantités, il est nécessaire de séparer, soit au moyen d'éther du chloroforme du sulfure de carbone le brome devenu libre. Pour de faibles quantités ces dissolvants se colorent un peu, s'il n'y a pas de brome, ils restent incolores.

Acide sulfurique. — La plupart des bromures à l'état solide chauffé avec de l'acide sulfurique concentré dans un tube de verre blanc fermé à une de ses extrémités, laissent dégager du brome dont les vapeurs remplissent la partie froide du tube.

Chauffés avec de l'acide sulfurique, et du bioxyde de manga-

nèse, les bromures laissent dégager des vapeurs de brome, faciles à caractériser.

CARACTÈRES DES BROMATES.

Les bromates sont en général solubles dans l'eau, excepté pourtant les bromates mercureux, de plomb, d'argent, qui sont insolubles. Soumis à l'action de la chaleur, les bromates dégagent de l'oxygène et laissent un résidu de bromures (bromates alcalins, d'argent) ou bien ils dégagent du brome, de l'oxygène et laissent un résidu d'oxyde.

Avec les réactifs, les bromates donnent les caractères suivants :

Chlorure de baryum. — Au bout de peu de temps, précipité cristallin de bromate de baryte.

Nitrate d'argent. — Précipité blanc insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'acide nitrique, soluble dans l'ammoniaque.

Nitrate de protoxyde de mercure. — Précipité blanc insoluble à froid dans l'acide nitrique, soluble dans l'acide chlorhydrique. Cette dissolution contient du bichlorure de mercure.

Sels de plomb. — Précipité blanc dans solutions concentrées, rien dans solutions étendues, bien qu'au bout de quelque temps il s'y forme des cristaux de bromate de plomb.

Acide sulfurique concentré. — Colore immédiatement la solution en rouge brun, même à froid.

Acide nitrique. — Colore la solution comme l'acide sulfurique, mais avec moins d'énergie.

Acide chlorhydrique. — La solution devient immédiatement jaune verdâtre, il se produit une effervescence et il se dégage une odeur d'acide chloreux.

Hydrogène sulfuré. — Même à froid, décompose la solution de bromate de potasse. Il se forme de l'acide sulfurique, de l'acide bromhydrique, et il se dépose du soufre.

ESSAIS DU BROMURE DE POTASSIUM ET DU BROME DU COMMERCE.

Le bromure de potassium joue un rôle trop important dans la thérapeutique pour qu'on ne cherche pas à obtenir ce sel avec tout le degré de pureté désirable. Nous croyons utile d'indiquer les corps étrangers que l'on y rencontre généralement et les moyens de les reconnaître.

Le bromure de potassium peut renfermer du carbonate de potasse, du bromate de potasse, des chlorures et des iodures et du sulfate de potasse.

En traitant par de l'alcool, dans un tube, le bromure de potassium mêlé de carbonate de potasse, ce dernier se sépare en un liquide dense qui fait effervescence avec les acides.

Le bromate se reconnaît facilement à ce que, traité par l'acide sulfurique concentré, la liqueur se colore en rouge brun, même à froid; si l'on chauffe, il se dégage des vapeurs de brome. Il est très-important que ce sel soit privé de bromate; dans ce cas, en effet, il donnerait du brome libre au contact des acides de l'estomac.

Pour rechercher la présence des chlorures, on précipite par le nitrate d'argent, qui précipite d'abord tout le bromure et n'agit sur le chlorure qu'après précipitation complète du bromure. Si l'on agite le précipité formé par le nitrate d'argent avec une solution de bromure de potassium, la dissolution filtrée est complétement exempte de brome et ne contient plus que du chlorure de potassium. Il existe deux excellents moyens : le premier consiste à traiter les bromures par le bichromate de potasse et l'acide sulfurique fumant, et à chauffer modérément dans une cornue tubulée; si le bromure est pur, le liquide rouge de sang que l'on recueille étant du brome pur, donne, par un excès d'ammoniaque, une solution incolore qui ne contient que du bromure d'ammonium. Mais si le bromure contient des chlorures, l'ammoniaque est colorée en jaune plus ou moins foncé, par suite de la formation de l'acide chlorochromique.

Le second, qui est élégant et pratique, a été donné par M. E. Baudrimont. Il consiste, après s'être assuré que le bromure ne

contient pas d'iodure, à traiter 10 c. cubes de liqueur représentant 10 centigr. du bromure à essayer (cette liqueur est obtenue en dissolvant 1 gr. du bromure dans 100 c. cubes d'eau distillée) par une solution d'azotate d'argent; chaque dixième de centimètre cube de cette solution correspond à 1 milligramme d'azotate d'argent (on l'obtient en dissolvant 10 gr. de ce sel sec et pur dans 1 litre d'eau distillée). On sait que 1 gr. de bromure de potassium exige 1 gr. 428 d'azotate d'argent pour sa complète précipitation, tandis que 1 gr. de chlorure de K. exigerait 2 gr. 278 du même azotate pour passer entièrement à l'état de chlorure d'argent. D'après ces données, il est évident que si le sel était pur, 10 cent. cubes de la solution prendraient 14 c.c. 2 de la solution titrée de sel argentique, c'est-à-dire 142 d'une burette divisée en dixièmes de centimètre cube. Le chlorure en exigerait 22 cent. cubes ou 227 divisions. Le bromure de potassium sera donc d'autant plus chargé de chlorure que le nombre de divisions du sel argentique employé à la double décomposition dépassera davantage 142 divisions.

Ce procédé décèle non-seulement la présence du chlorure, mais en indique la quantité. Afin d'éviter les calculs d'ailleurs très-simples qu'il exige, M. Faillières a proposé l'emploi d'une liqueur d'azotate d'argent titrée de telle façon que, par une simple lecture, on sache la quantité de bromure et de chlorure de potassium existant dans le mélange.

Pour rechercher les iodures, on place la solution soupçonnée dans un tube avec un peu de perchlorure de fer. On chauffe doucement, l'iode se dégage et on constate sa présence à l'aide d'un papier amidonné suspendu dans le tube; dans cette circonstance, les bromures ne sont nullement décomposés; ou bien encore, dans la solution de bromure à essayer, on ajoute 1 ou 2 grammes de benzine ou de sulfure de carbone, et quelques gouttes d'une solution aqueuse de brome. L'iode, mis en liberté par le brome, donne à la benzine une coloration violacée.

Le brome du commerce contient souvent du chlore et de l'iode. On y reconnait le chlore en saturant le brome suspecté par

de l'hydrate de baryte, calcinant et traitant par l'alcool, qui ne dissout que le bromure de baryum et laisse un dépôt de chlorure, s'il contient du chlore.

Pour retrouver l'iode, M. Personne fait dissoudre le brome dans le sulfure de carbone, qui prend une couleur brune; il y ajoute de la limaille d'étain, qui, en se combinant au brome donne une liqueur incolore; s'il y a de l'iode, la liqueur prend une teinte violette due à la présence de l'iode.

Recherche du brome.

Plusieurs procédés ont été indiqués: nous en mentionnerons seulement quelques-uns. Dans une eau minérale : on en évapore une certaine quantité et l'on dessèche au bain-marie les eaux mères; on traite le résidu ainsi obtenu par l'alcool, on filtre, on évapore cet alcool en ajoutant pendant l'évaporation un peu d'eau, de sorte qu'après l'évaporation de l'alcool les sels solubles sont dissous dans l'eau.

On traite, d'après Frésénius, cette solution par le chlorure d'or, qui, suivant la proportion de bromure en présence, produit, si la solution est légèrement acide, une coloration variant du rouge orange foncé au jaune paille. Pour que cette réaction puisse être utilisée, il faut que la solution soit exempte d'iodure. Si elle ne l'est pas, on précipite l'iode par un sel de palladium, et ensuite l'excès de palladium ajouté par l'hydrogène sulfuré, on concentre la solution; puis on prend deux tubes de verre blanc, les plus identiques possible; dans l'un, on met de la solution que l'on acidule par HCl, dans l'autre de l'eau pure à laquelle on ajoute autant du même acide, et enfin on laisse tomber dans chaque tube une goutte de chlorure d'or en solution. On peut ainsi par comparaison décéler un centigramme de bromure dans un litre de solution.

MM. O. Henry et Humbert, dans un mémoire présenté à l'Académie de médecine (décembre 1857), ont indiqué un procédé pour déceler de petites quantités de brome et d'iode dans

les eaux minérales. Ce procédé est applicable non-seulement aux analyses hydrologiques, mais encore dans les recherches de ces métalloides, soit après l'usage de leurs agents médicamenteux, soit dans les questions de médecine légale. Il permet d'opérer sur de grandes quantités de liquide sans que l'évaporation soit nécessaire. On peut opérer directement sur la liqueur ou sur le résidu de son évaporation plus ou moins concentrée. A ce liquide on ajoute un léger excès d'azotate d'argent fortement acidulé par AzO^5HO; on laisse déposer pendant 24 heures. Ce précipité renferme le chlorure, le bromure et l'iodure d'argent. Ces sels soigneusement lavés sont recueillis sur un filtre et bien desséchés. Puis on les mélange intimement avec une petite quantité de cyanure d'argent parfaitement sec; ensuite on divise la masse avec quelques fragments de verre bien lavés et bien secs; on introduit le tout dans un tube assez long et on le relie à un appareil à dégagement de chlore. On chauffe ce mélange ainsi disposé à l'aide d'une lampe à alcool et on le soumet à un courant de chlore bien lavé et bien desséché. Le chlore déplace le brome, l'iode et le cyanogène; outre le chlorure d'argent, il se fait du bromure et de l'iodure de cyanogène corps très volatils que l'on peut facilement condenser et sur lesquels le chlore sec n'a pas d'action. La différence entre les points de sublimation du bromure et de l'iodure de cyanogène, permet de séparer facilement ces deux corps. On plonge dans l'eau à 30° l'extrémité du tube où sont les deux cyanures; en même temps on entoure la partie hors du liquide d'un tampon de coton, qu'on arrose avec quelques gouttes d'éther. Le bromure de cyanogène volatil à 15°, distille et se condense dans le point refroidi; l'iodure volatil à 45° seulement, reste à la partie inférieure. Ces produits sont d'abord soumis à l'examen physique puis à l'examen chimique. La solution du bromure de cyanogène traitée par le sodium donne un cyanure et un bromure alcalin, lequel abandonne du brome, si l'on y verse de l'eau chlorée. Le brome est ensuite enlevé à la solution avec de l'éther qui rend la coloration plus sensible.

M. Dupasquier a donné un procédé pour la recherche du brome

dans les plantes. Dans les substances ne renfermant que des traces de sulfates alcalins, on calcine la matière dans un creuset couvert; on triture le charbon, on l'épuise par l'eau distillée bouillante et on filtre. Dans un tube bouché par un bout, on introduit cette liqueur additionnée d'eau d'amidon et on précipite l'iode par l'eau de chlore, puis on met le brome en liberté et on l'enlève par l'éther. On a deux couches, l'une bleue, inférieure, et l'autre jaune rougeâtre, supérieure.

Dans le cas de la présence de sulfates alcalins, le charbon que l'on obtient traité par l'eau bouillante donne une liqueur de couleur jaune due à la présence d'un polysulfure venant de la décomposition des sulfates par le charbon.

Le brome et l'iode réagissent sur le polysulfure dès qu'ils sont mis en liberté, ce qui masque la réaction. On évite cette difficulté en précipitant le polysulfure par le sulfate de zinc, jusqu'à cessation de précipité. Il ne reste plus alors qn'à opérer comme dans le cas précédent. La coloration bleue de l'amidon, et rose de l'éther, ne se montrent pas aussi promptement, ce qui est dû à des traces d'hyposulfite qui se trouvent alors dans la liqueur.

DOSAGES DU BROME ET DES BROMURES.

Dosage du brome libre.

1° On transforme le brome en bromure en y versant un excès d'ammoniaque ; la réaction doit être opérée dans un grand ballon muni d'un tube en S et d'un tube à dégagement plongeant dans une solution étendue d'ammoniaque. On a :

$$3Br + 4AzH^3 = Az + 3(BrHAzH^3)$$

On sursature ensuite par l'acide nitrique, et l'on précipite par le nitrate d'argent.

2° On fait arriver le brome en vapeur, ou l'on verse la solution de brome dans un excès d'iodure de potassium, et l'on détermine la quantité d'iode mise en liberté.

Dans le cas d'un mélange de brome libre et de bromure, on en prend une portion pesée qu'on mélange avec un excès d'ammoniaque. On précipite par le nitrate d'argent; on obtient ainsi le poids total du brome. Dans une autre portion pesée, on détermine le brome libre par l'iodure de potassium. On peut aussi verser dans le liquide un excès d'acide sulfureux pur et doser l'acide sulfurique formé d'après l'équation

$$S^2O^4 + Br^2 + 2H^2O^2 = 2BrH + S^2O^8H^2$$

Au moyen de l'azotate de baryte, le liquide séparé par filtration du sulfate de baryte permet de doser la totalité de brome.

DOSAGE DES BROMURES.

Dosage d'un bromure soluble en l'absence de chlorures, iodures et cyanures.

Le liquide est précipité par un excès de nitrate d'argent et rendu acide par addition d'acide azotique. On chauffe quelque temps à l'ébullition, on filtre, on lave et on sèche. Le bromure d'argent est détaché avec précaution du papier et fondu dans une capsule de porcelaine tarée, puis pesé. Le filtre est roulé en cylindre serré par un fil de platine et brûlé dans la flamme d'un bec de Bunsen. La cendre est pesée à part et comptée comme argent métallique (déduction faite des cendres du filtre). 100 p. de bromure d'argent équivalent à 42,55 de brome, et 108 p. d'argent à 80 de brome, ou bien encore le poids du bromure d'argent multiplié par 0,4255 fait connaître la quantité de brome. On peut aussi procéder par la méthode des volumes au moyen d'une solution titrée de nitrate d'argent.

Un procédé très-expéditif est fondé sur le principe suivant :

Quand on ajoute de l'eau de chlore à la solution d'un bromure, le chlore se substitue au brome qui devient libre et colore le liquide en jaune; si l'on chauffe cette liqueur, elle laisse dégager le brome et se décolore. Une nouvelle addition de chlore produit une nouvelle coloration, et le même phénomène se reproduit jus-

qu'à expulsion complète du brome La liqueur froide reste alors tout à fait incolore quand on y ajoute de nouveau du chlore.

L'eau de chlore doit être titrée au moment d'en faire usage. A cet effet, on en remplit une burette graduée qu'on entoure de papier noir et qu'on ferme incomplètement par un bouchon de liége, puis on la verse par petites portions dans un matras contenant un poids connu de bromure de potassium dissous dans l'eau et acidifié avec quelques gouttes d'HCl. Après avoir chauffé le ballon jusqu'à décoloration, on laisse refroidir et on ajoute de nouveau du chlore, en recommençant cette opération jusqu'à ce que le liquide ne se colore plus par addition de chlore.

Si le bromure à doser est insoluble, on décompose le sel mis en suspension dans l'eau par un courant d'hydrogène sulfuré; on filtre, et le liquide filtré est traité comme ci-dessus, après avoir éliminé l'excès d'HS par une addition de sulfate ferrique.

Le bromure d'argent est fondu dans un creuset de porcelaine avec un mélange de parties égales de carbonates de soude et de potasse.

Le résidu salin neutralisé par l'acide azotique peut servir au dosage direct du brome. On peut aussi réduire le bromure d'argent par le zinc et l'acide sulfurique étendu. Le liquide contient alors du bromure de zinc et l'argent devient libre.

Dans le cas où le bromure est mélangé à un chlorure, on peut déterminer très-exactement la quantité de bromure et de chlorure que contient le mélange par l'élégant procédé qu'a donné M. E. Baudrimont, procédé que nous avons déjà fait connaître en traitant de l'essai du bromure de potassium.

Le procédé suivant donne également de bons résultats. On met la solution à analyser dans une éprouvette très-allongée munie d'un robinet inférieur; on y verse une couche d'éther et l'on fait arriver au fond de l'éprouvette un courant de chlore pur. On bouche et on agite vivement; l'éther se colore en jaune; on laisse écouler l'eau de chlore et on lave à plusieurs reprises avec de l'eau distillée. Enfin on agite avec une lessive faible de KO caustique,

on évapore à sec, on calcine, on reprend par l'eau et on précipite le brome par le nitrate d'argent.

Sur une autre portion du liquide on précipite simultanément le chlore et le brome par AgO,AzO^5 : le bromure d'argent de la première expérience, retranché du poids du mélange de chlorure et de bromure d'argent de la deuxième, donne le chlorure d'argent.

Dans le cas où le bromure contient un iodure, on peut précipiter l'iode par le chlorure de palladium ou un mélange de nitrate de palladium et de chlorure alcalin; l'excès de palladium est éliminé par HS et celui-ci par l'azotique.

Ou appliquer la méthode suivante : on ajoute à la liqueur une solution de sulfate de cuivre mêlée d'acide sulfureux jusqu'à précipitation complète de l'iode, puis on dose le brome comme il a été indiqué.

Si l'on avait à doser un mélange de chlorure, bromure et iodure : ce problème toujours difficile par les méthodes ordinaires, se résout très-facilement de la manière suivante : à l'aide d'une solution titrée d'argent, on détermine la quantité d'argent nécessaire pour précipiter les trois métalloïdes, puis au moyen d'une liqueur normale de brome, on dose l'iode; enfin, à l'aide d'une solution titrée de chlore, on dose ensemble le brome et l'iode, et on obtient ainsi les éléments nécessaires au calcul.

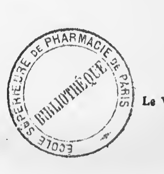
Dans une matière organique. On oxyde en vase clos par l'acide nitrique contenant des vapeurs nitreuses le corps renfermant le brome; une partie du brome se convertit en HBr, l'autre reste libre; on retourne le tube refroidi de manière que la pointe soit en bas, on la plonge dans un vase renfermant une solution de sulfite de soude, et on la casse avec précaution; le liquide du tube est chassé dans la solution par cette petite ouverture; le brome, au contact du sulfite, se transforme en HBr. Dès que l'équilibre est établi, on chauffe le tube pour en chasser une partie du gaz, et on y laisse rentrer le liquide; on lave le tube, puis on chauffe la liqueur pendant une ou deux heures, pour en chasser tout l'acide

sulfureux. Ensuite on neutralise la solution, qui est très-acide, par le carbonate de soude, et on y dose le brome à l'état de bromure d'argent.

On peut aussi le doser dans ces composés par le procédé suivant :

Dans le fond d'un tube de verre de 60 centimètres, fermé par un bout, on introduit le composé bromé, et on achève de remplir le tube avec de la chaux caustique, puis on le place sur une grille à analyse et on chauffe d'abord la chaux au rouge. Par l'action du brome de la matière organique sur la chaux incandescente, il se forme du bromure de calcium qui se trouve mélangé avec la chaux. Après avoir chauffé le tube dans toute sa longueur, on laisse refroidir et on introduit le contenu dans un matras à fond plat, et on traite par l'eau distillée. On lave le tube à l'eau et à l'acide azotique, pour enlever toute la chaux et le bromure de calcium qui pouvaient y rester adhérents et on ajoute ces eaux de lavage à celles du matras. Ensuite on ajoute peu à peu à ces produits de l'acide azotique étendu jusqu'à dissolution complète de la chaux. On filtre pour séparer le résidu de charbon qui reste ordinairement de la matière organique, puis enfin on précipite la liqueur par l'azotate d'argent. Le bromure d'argent formé est recueilli, lavé, séché, puis pesé, et de son poids on détermine la quantité de brome.

Vu bon à imprimer
Le Directeur,
CHATIN.



Vu et permis d'imprimer
Le Vice Recteur de l'Académie
A. MOURIER.

PRÉPARATIONS

GALÉNIQUES

I. Sirop d'Orgeat.
II. Pulpe de casse.
III. Extrait de petite centaurée.
IV. Eau de Cologne.
V. Baume Nerval.

CHIMIQUES

I. Potasse caustique à la chaux.
II. Foie de soufre.
III. Bichlorure de Mercure.
IV. Extrait de Saturne.
V. Alcool rectifié,